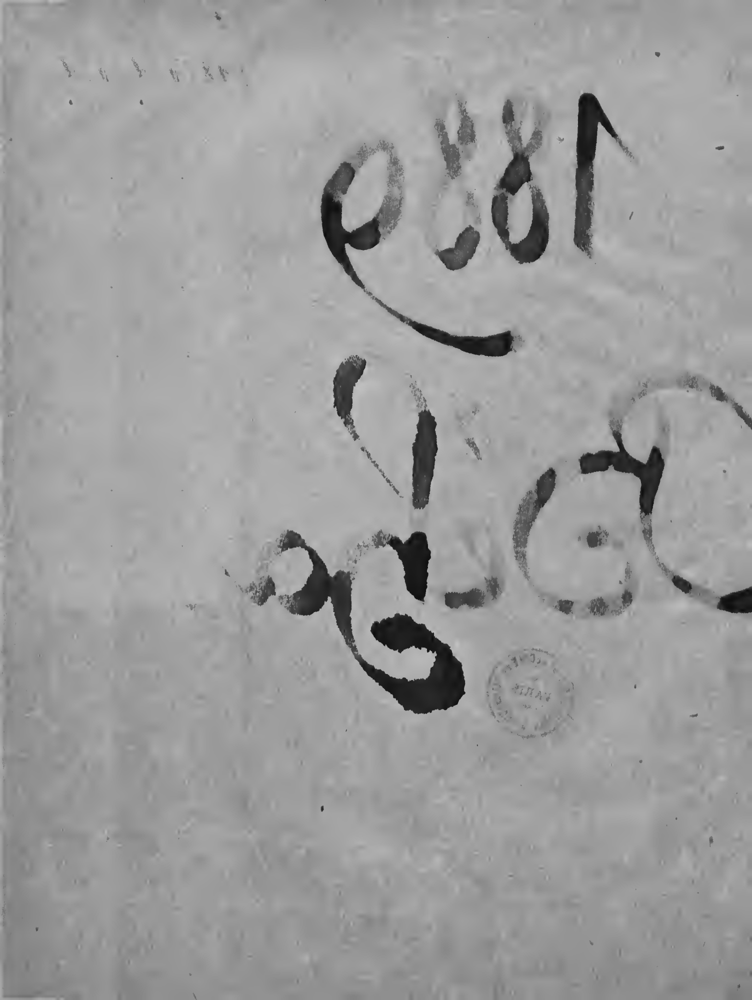
1889

Béhal



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE

AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Du 17 Février 1889

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

COMPOSÉS AZOÏQUES

PAR

Auguste BÉHAL

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES, PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DU MIDI



PARIS

GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

DE L'ASSOCIATION AMICALE DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

Rue Saint-André-des-Arts, 58.

1889

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

Juges du Concours

MM. RICHE, Président
JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN.
QUESNEVILLE.

Juges suppléants

MM. PRUNIER.
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
CHASTAING.

Secrétaire

M. Madoulé

Candidats

MM. BÉHAL.
GAUTIER.
LAFONT.
LEIDIÉ.
OUVRARD.
PATEIN.
KLOBB.

Tours, imp. Deslis frères, 6, rue Gambetta.

AVANT-PROPOS



S'il est, dans la Chimie organique, une classe de corps qui mérite de fixer l'attention par le développement rapide de son histoire, c'est assurément celle des composés azoïques. Il est vrai qu'entre la découverte des premiers termes de la série et l'application industrielle des couleurs azoïques, il s'est écoulé un temps considérable ; mais, dès que les travaux de Griess eurent permis de donner à cette étude une base théorique, elle se poursuivit avec une vitesse sans précédent dans les annales des sciences chimiques. Grâce au levier puissant de l'industrie qui dispose de capitaux et de moyens d'action incomparables, leur histoire a pris un tel développement que, si elle n'est pas complète, elle est du moins bien près de l'être. Nous n'entendons pas dire que les composés qui peuvent être obtenus avec les corps diazoïques aient été tous prépa-

rés. Nous savons que le nombre que l'on en prévoit est encore considérable et qu'il faudra beaucoup de temps et de patience pour compléter leur histoire ; mais les types des composés de la classe des corps azoïques sont tous connus, et si bien connus que l'on peut prédire les propriétés de tel ou tel dérivé annoncé par la théorie.

L'activité apportée à cette étude n'a pas lieu de surprendre, quand on considère que la plupart des dérivés azoïques sont directement applicables à la teinture, que les procédés employés pour obtenir ces composés sont, en général, peu coûteux, et qu'aujourd'hui enfin on peut, à volonté, varier à l'infini les nuances des couleurs que l'on prépare.

Les formules que Griess avait adoptées ne sont cependant pas exactes. Il est bon de le faire remarquer, la théorie atomique n'est pas, comme on le lui a reproché parfois, une science de pures formules, une sorte d'algèbre chimique ; elle est fondée sur les faits et n'avance qu'en se soumettant incessamment au contrôle de l'expérience. Lorsqu'elle a établi une formule, elle cherche à la contrôler par les réactions qui peuvent en être déduites ; les réactions sont-elles concordantes, la formule acquiert par là même une valeur plus grande ; sinon il faut la modifier dans le sens indiqué par les expériences, jusqu'à ce qu'il y

ait accord complet entre le langage et les faits, entre la formule et les réactions. Au reste, la formule ainsi fixée n'est pas, pour l'atomiste, une représentation graphique de la position relative des atomes dans l'espace; elle a simplement pour but d'indiquer des relations de saturation entre les atomes, relations que l'expérience a démontrées avoir pour conséquence certaines réactions caractéristiques. En même temps, cette formule est un moyen mnémotechnique puissant, et, aujourd'hui, s'il s'agit des corps diazoïques, les travaux ne sont facilement et commodément interprétés qu'à l'aide de ce langage. J'ose espérer que le travail que je vais exposer contribuera à affirmer une fois de plus l'utilité actuelle de cette notation.

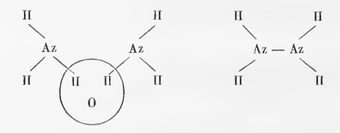
INTRODUCTION

Tous les dérivés azoïques ont pour caractère constitutif de posséder deux atomes d'azote, échangeant entre eux au moins une valence. Il est facile, au moyen de cette donnée, de prévoir théoriquement tous les dérivés azoïques possibles. C'est ce que nous allons essayer de faire.

On sait que le radical méthyle, quand il est mis en liberté, se double et donne un composé identique à l'hydrure d'éthyle ou éthane : c'est là une des bases de la féconde hypothèse de Kékulé sur la tétratomicité du carbone, vérifiée depuis dans des réactions innombrables. L'azote trivalent peut se comporter d'une manière analogue au carbone, avec toutes les différences qui résultent de sa nature et à la stabilité près des composés formés. L'ammoniaque privée d'un atome d'hydrogène se doublera et donnera le diamidogène (1). Mais à deux atomes de carbone on peut en joindre un troisième, puis un quatrième, etc... : la grandeur de la chaîne de carbone peut, pour ainsi dire, s'allonger à l'infini. Quant aux chaînes d'azote, au contraire, elles sont rapidement limitées par leur instabilité. On connaît cependant des chaînes à trois atomes (diazoamidés) et à quatre atomes d'azote (tétrazones).

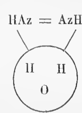
(1) Ce composé n'a pas été formé directement, mais il a été isolé, dans ces derniers temps, par Curtius, et décrit sous le nom d'hydrazine (Curtius, Ber. t. 20, p. 1632).

Il est permis de penser que, si l'on n'a pas réussi jusqu'ici à produire le diamidogène par oxydation de l'ammoniaque, c'est à l'insuffisance des procédés mis en œuvre que l'on doit cet insuccès; et, en effet, toutes les ammoniaques substituées aromatiques, par une oxydation convenable, doublent leur molécule, en perdant deux atomes d'hydrogène. Nous pouvons donc supposer que la réaction avec l'ammoniaque puisse se passer de même; elle aura pour expression la formule suivante



Le composé qui en résulte est le type hydrazine et ses dérivés sont des composés hydraziniques. Ils peuvent tous être envisagés comme de l'hydrazine dont les atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs radicaux identiques ou divers. Si nous substituons à un des H un résidu phényle, nous aurons la phénylhydrazine; si nous substituons à un second H de la même molécule un groupe méthyle, nous aurons la méthylphénylhydrazine. Nous pouvons supposer que les H sont remplacés non-seulement par des résidus aromatiques ou gras, mais encore par des éléments halogènes, par des résidus d'acide, etc..., sans que, pour cela, les corps cessent d'appartenir à la même classe des hydrazines. Mais allons plus loin. Si, au lieu d'un atome d'oxygène, nous en faisons agir deux sur l'ammoniaque, nous arrivons alors à un type non saturé,

au type azoïque. Dans ce type, les deux atomes d'azote peuvent être considérés comme unis par une double liaison ; de même que le diméthyle considéré tout à l'heure pouvait perdre H^2 et donner naissance à l'éthylène, de même, ici, chacun des restes amidogènes pourra perdre un H et saturer réciproquement la valence devenue libre par la valence de l'atome d'azote voisin ; on aura alors le schéma suivant



Si l'un des H est remplacé par un groupe gras ou aromatique et l'autre par un élément halogène, on a affaire à un composé diazoïque : il renferme, en effet, pour un reste de carbure ou de tout autre molécule, deux atomes d'azote. Si, au contraire, les deux H sont remplacés par deux résidus gras, ou aromatiques, le dérivé appartient à la série qui a reçu le nom d'azoïque. Il y a ici, en effet, pour deux atomes d'azote, deux restes de molécule. On peut représenter ces deux faits par les schémas suivants

R — Az = Az — Cl (1)
Diazoïque

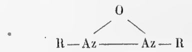
R — Az = Az — R
Azoïque

Ni l'un ni l'autre de ces composés n'est saturé ; ils

(1) J'ai pris ici le chlore comme exemple, mais cet élément peut être remplacé par un oxhydryle, un résidu sulfurique, SO^4H, un résidu sulfureux, SO^3H, etc...

peuvent fixer directement deux atomes d'un élément halogène ou encore deux atomes d'hydrogène ; ils retournent alors au type hydrazine. Ils peuvent encore se combiner avec une molécule d'un corps bivalent qui, dans ce cas, relie les deux atomes d'azote.

C'est ainsi que l'oxygène se fixe directement en donnant naissance à la classe des dérivés azoxiques qui répondent alors au schéma



Inversement, si on hydrogène modérément le composé azoxique, on peut retourner au dérivé azoïque, puis au dérivé hydrazinique, enfin à l'ammoniaque génératrice, par une hydrogénation poussée plus loin.

Au lieu de supposer, dans les composés bisubstitués, c'est-à-dire dans les dérivés azoïques, les deux atomes d'hydrogène remplacés par deux résidus monovalents, nous pouvons les supposer remplacés par un reste bivalent. Nous avons alors un type peu connu et que nous pouvons représenter par le schéma suivant

$$\mathrm{HAz} = \mathrm{AzH} + \mathrm{R}'' = \begin{array}{c} \mathrm{Az} = \mathrm{Az} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \mathrm{R}'' \end{array}$$

C'est le type azomonophénylène.

A cette classe se rattache un certain nombre de diazoïques gras (pseudo-diazoïques de Curtius).

Mais nous pouvons aussi supposer que la double liaison entre les deux atomes d'azote se détruise ; il y a quatre atomi-

cités libres qui peuvent être remplacées par deux résidus bivalents. On a dans ce cas le type azophénylène

$$R'' = Az - Az = R''.$$

En réalité cette formule, d'abord proposée pour la constitution de l'azophénylène, a dû faire place à la suivante

$$\begin{array}{ccc} & Az & \\ \diagup & | & \diagdown \\ C^6H^4 & | & C^6H^4 \\ \diagdown & | & \diagup \\ & Az & \end{array}$$

qui permet de se rendre compte de toutes les propriétés des corps qui appartiennent à cette classe. Ce type est aujourd'hui important : c'est le noyau fondamental des safranines, phénazines, eurhodines, etc.

Il y a enfin une dernière hypothèse à faire, celle où, dans l'hydrazine, les atomes d'azote perdant chacun un hydrogène, la double valence devenue libre serait satisfaite par un résidu bivalent. Les deux valences de ce résidu n'appartiendraient ni au même atome de carbone, ni au carbone voisin, comme nous venons de le voir pour les azomonophénylènes. Dans ce cas, il se produit une chaîne fermée, et nous aurons l'occasion d'étudier plusieurs de ces corps qui offrent un grand intérêt.

Ce sont là, théoriquement, les seules classes des composés azoïques correspondant au type ammoniaque.

La très grande variété des composés azoïques vient de l'extrême facilité avec laquelle ils se prêtent à des réactions diverses, et de ce qu'on peut, pour ainsi dire, faire varier à

l'infini R et R' liés au résidu azoté, ce résidu pouvant contenir séparément ou simultanément des oxhydryles, des groupes acides, des résidus nitrés, etc.

Dans l'étude de ces composés, à côté de la partie essentiellement théorique il en existe une non moins intéressante : c'est la partie pratique. On sait que les couleurs de goudron de houille ont fait disparaître une branche de culture autrefois florissante dans le Midi de la France, celle de la garance, et, chaque jour, sous le flot montant des nouvelles découvertes, on voit disparaître ces couleurs naturelles. Hier, c'était la garance qui faisait place à l'alizarine et à la purpurine formées avec l'anthracène. Aujourd'hui, c'est l'orseille et la cochenille qui sont détrônées par les couleurs azoïques. Demain, ce sera l'indigo, quand on aura trouvé un moyen absolument pratique de synthèse. Ajoutons enfin que les produits obtenus ne le cèdent en rien aux couleurs naturelles, comme éclat et comme solidité.

La partie technique trouvera donc naturellement place dans ce travail. Je serai néanmoins le plus bref possible, indiquant d'abord ce que l'on sait sur le rapport qui existe entre la constitution des corps et leurs propriétés colorantes. Enfin je passerai en revue les composés principaux, dans chaque classe de couleurs, en signalant brièvement leurs applications les plus importantes.

C'est, je crois, la première fois que l'on présente, sous forme générale, l'histoire des dérivés azoïques. Aussi voudra-t-on bien me pardonner les imperfections qui pourraient exister dans ce trop court exposé.

DIVISION DU SUJET

On peut grouper les composés azoïques dans les deux grandes classes suivantes:

1° Les composés azoïques à chaîne ouverte ;

2° Les composés azoïques à chaîne fermée.

Les composés azoïques à chaîne ouverte se subdivisent à leur tour en corps azoïques proprement dits, diazoïques, tétrazoïques, et hexazoïques. Les composés tétrazoïques, qu'on désigne aussi sous le nom de disazoïques, ne sont, en résumé, que des corps deux fois azoïques, et les hexazoïques des corps trois fois azoïques. J'ai cru cependant, en raison de leur importance, devoir leur réserver un chapitre spécial.

Les composés hydrogénés des azoïques et des diazoïques forment une série nettement définie; ils ont, en effet, des réactions et des propriétés générales communes. Ils seront traités à la fin des azoïques, sous le nom d'hydrazines. Pour les corps à chaîne fermée, il m'a été difficile de traiter cette classe d'une manière générale, ces composés étant peu nombreux dans chaque groupe, et pour la plupart encore à l'étude. J'ai tracé néanmoins une histoire succincte de chacun des types actuellement connus.

Comme, dans la pratique, ce sont les corps diazoïques qui servent le plus ordinairement à préparer les autres composés, c'est par eux que je commencerai ce travail.

COMPOSÉS DIAZOÏQUES

La nature même de ces composés impose immédiatement leur séparation en deux classes :

1° Diazoïques aromatiques ;

2° Diazoïques gras.

C'est la division que j'ai adoptée. Je rattacherai aux diazoïques, comme en dérivant directement, les diazoamidés, les diazoïmidés, quoique ces derniers puissent tout aussi bien, d'après leur mode de formation, être décrits à propos des hydrazines. Ils dérivent, en effet, normalement d'un corps tribromé correspondant à une hydrazine trisubstituée.

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES AROMATIQUES

Composés répondant à la formule $R - Az = Az - X$. R représente un radical aromatique quelconque; X représente soit un élément halogène, soit un oxhydryle, soit un résidu d'oxacide.

HISTORIQUE. — La découverte de ces composés remonte à l'an-

née 1858. Elle est due à P. Griess (1) qui eut la bonne fortune de découvrir le premier terme de la série, en faisant une étude approfondie de l'action de l'acide nitreux sur les amidonitrophénols. Dans les années qui suivirent, il étendit ses recherches à l'acide amidobenzoïque, à l'aniline, à ses produits homologues et à ses dérivés de substitution, montrant de la sorte la généralité de la réaction. Avant lui, Hunt avait, en 1849, trouvé que l'acide nitreux transforme l'aniline en phénol, mais il n'avait pas saisi dans cette opération les termes de passage. Nous allons d'abord exposer la nomenclature et la préparation de ces corps, puis leur propriétés. En possession de ces faits, nous établirons leur constitution.

NOMENCLATURE

La nomenclature des composés diazoïques est simple. On énonce les sels de diazoïques absolument comme les sels minéraux, seulement la base est désignée sous le nom de diazo, suivi du résidu de l'amine génératrice. Ainsi, le composé $C^6H^5 - Az = Az - Cl$, résultant de la diazotation (2) de la phénylamine en liqueur chlorhydrique, sera le chlorure de diazophényle. Dans la pratique, on a substitué au nom du résidu le nom du corps complet. C'est ainsi que l'on dit, pour le corps précédent, chlorure de diazobenzol. Si, au lieu du phényl, c'était un tolyl, un xylyl, on aurait le chlorure de

(1) GRIESS, *Annalen der Chemie*, t. CVI, p. 123; t. CXIII, p. 201.—*Annalen supplement*. (1) p. 100.—*Philosophical transactions*. (3) 1864, p. 667.

(2) On désigne sous le nom de diazotation la réaction chimique qui consiste à transformer une amine aromatique en dérivé diazoïque.

diazotoluol, de diazoxylol, etc... Si ces résidus étaient nitrés, sulfonés, on l'indiquerait à la fin du mot. Ainsi, le composé



serait le bromure de diazobenzol paranitré.

PRÉPARATIONS

On traite à froid le sel d'une amine primaire aromatique, en solution ou en suspension dans l'eau, par l'acide nitreux gazeux ou en solution. Ainsi, avec le nitrate d'aniline, on obtient le nitrate de diazobenzol.

$$C^6H^5AzH^2AzO^3H + AzO^2H = C^6H^5-Az = Az-AzO^3 + 2H^2O$$

Les vapeurs nitreuses que l'on emploie sont obtenues par la réduction de l'acide azotique au moyen de l'amidon, ou, mieux encore, de l'acide arsénieux. M. Lunge (1), en opérant avec de l'acide nitrique de densité 1,33 et avec un lait d'amidon épais, trouve qu'il se dégage de l'acide azoteux presque pur, si l'on opère au bain-marie. Avec un acide plus concentré, on obtient un mélange d'acide hypoazotique et d'acide azoteux. M. Witt (2) croit qu'il ne se forme pas d'acide azoteux, mais bien un mélange de bioxyde d'azote et d'acide hypoazotique. Si, en effet, on fait réagir ce dernier corps sur de l'aniline dissoute dans la benzine et séchée sur du sodium, on obtient

(1) Lunge, *Ber.*, t. II, p 1229 et 1645 (1878). — *Ibid*, t. XV, p. 495.
(2) Witt, *Ber.*, t. XII, p. 2188 et t. II, p. 755.

la quantité théorique de nitrate de diazobenzol

$$C^6H^5AzH^2 + Az^2O^4 = C^6H^5 - Az^2 - AzO^3 + H^2O.$$

Avec l'acide employé par M. Lunge, il se dégage du bioxyde d'azote qui est donc bien, dans ce cas, mélangé avec l'anhydride hypoazotique.

Si le composé diazoïque forme des sels avec les acides, ce qui est le cas général, on opère en présence d'une quantité suffisante d'acide pour former le sel. On prépare généralement les nitrates qui sont les sels le plus facilement cristallisables. On les précipite de leur solution aqueuse par l'éther alcoolique.

On peut, dans la préparation des diazoïques, remplacer l'acide nitreux par le bioxyde d'azote, d'après M. Ladenburg (1). On obtient de cette façon, avec le nitrate d'aniline, de bons rendements en nitrate de diazobenzol.

Les sels de nitrosyle, chlorures, brômures, etc., réagissent sur les amines aromatiques en donnant des sels de diazoïques. Ce procédé a été l'objet d'une demande de brevet de la part de MM. Pabst et Girard (2). Ce procédé serait particulièrement commode pour l'obtention de l'amidoazotoluène, qui, préparé avec les nitrates et la toluidine, renferme toujours un peu d'amidoazobenzol, le groupe méthyle de la toluidine étant transformé soit en acide cyanhydrique, soit en acide carbonique.

On a employé avec succès, dans certains cas, l'action du nitrite d'argent sur les chlorhydrates d'amines.

Si l'on opère la réduction des nitrates d'amines primaires par le zinc, en présence de n'importe quel acide, on obtient

(1) Ladenburg, *Ber.*, t. XII, p. 1212 (1875).
(2) Pabst et Girard. D. R. P., n° 6034 (1878) — *Bulletin*, t. XXX. p. 533.

des diazoïques. Ce procédé, découvert par M. R. Möhlau, est plutôt un mode de formation que de préparation, quoiqu'il ait été néanmoins breveté (1).

Si, au lieu d'opérer avec une base primaire, on se sert d'une base secondaire et d'acide nitreux libre, il se forme encore des diazoïques, mais le groupe gras est éliminé à l'état d'alcool. Ainsi, avec le nitrate d'éthylphénylamine secondaire, on obtient du nitrate de diazobenzol, de l'eau et de l'alcool

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \diagdown \\ \end{matrix} AzH + AzO^3H + AzO^2H = C^6H^5Az^2AzO^3 + C^2H^5OH + H^2O \begin{matrix} \diagup \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Si l'on s'était servi du nitrite de potasse, en opérant en solution acide, on aurait obtenu un dérivé nitrosé (nitrosamine). Avec les amines tertiaires, on obtient des nitrosodérivés dans le noyau aromatique.

Comme mode de formation, on peut encore citer l'action de l'acide nitreux sur les dérivés diazoamidés.

Dans la pratique, et si l'on veut exécuter d'autres réactions avec les diazoïques, on opère la diazotation, en faisant réagir le nitrite de potasse ou de soude, en solution à 10 0/0, sur la solution sulfurique de l'amine.

Si l'on opère avec une base donnant un composé diazoïque salifiable par un acide, il faut opérer en liqueur acide, sans quoi on obtient des dérivés diazoamidés, surtout en solution alcoolique ou éthérée. Si le composé diazoïque qui va se former n'est pas salifiable, comme, par exemple, dans le

(1) Möhlau, D.R.P., n° 25146 (1883).

cas des amidophénols nitrés, il n'est pas nécessaire d'opérer en solution acide.

Précautions a prendre. — Il faut avoir soin d'opérer à froid, dans la glace si possible. La plupart des réactions sont instantanées, cependant quelques-unes demandent une heure ou deux pour être parfaites. On devra employer les quantités théoriques d'acide nitreux pour la diazotation : les rendements sont théoriques. La limite de la réaction est indiquée avec un papier à l'iodure d'amidon, si l'on opère avec l'acide nitreux ; si l'on opère avec le nitrite de potasse, on titre le sel préalablement.

En résumé, à part l'action du bioxyde d'azote, il n'existe qu'un seul procédé de préparation, c'est l'action de l'acide azoteux sur une amine primaire. L'acide hypoazotique, le brômure ou le chlorure de nitrosyle, en solution aqueuse, donnent, en effet, de l'acide nitreux qui diazote la base en liqueur acide.

Ce que nous venons de dire pour les bases aromatiques s'applique à tous les dérivés de ces bases. Cependant si la molécule devient très électronégative, elle ne donne plus de composé diazoïque. Tel est le cas de la trinitraniline ou de la pentabrômaniline (1), qui n'ont pu jusqu'ici être diazotées.

Nous traiterons des diamines à propos des dérivés tétrazoïques.

Propriétés physiques. — Les diazoïques ne semblent pas exister à l'état de liberté, ou s'ils existent, ils sont extrêmement instables et possèdent selon toute vraisemblance un oxhydryle. La formule du diazobenzol serait par exemple

$$C^6H^5 - Az = Az - OH.$$

(1) Nölting et Binder, *Bul. de la Société Ind. de Mulhouse*, 1887, J. f. M.

Les sels des diazoïques sont en général cristallins, incolores, brunissant à l'air. Ils sont facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution éthéro-alcoolique précipite les sels de leur solution aqueuse. Ceux-ci sont peu stables; ils se décomposent en effet avec explosion lorsqu'on les chauffe brusquement ou lorsqu'on les soumet au choc. Les nitrates possèdent au plus haut point cette propriété que présentent même les composés diazoïques qui ne sont pas salifiables.

Propriétés chimiques. — Les diazoïques réagissent avec une extrême facilité et leurs réactions sont d'une très grande netteté. Ces propriétés sont précieuses, soit pour fixer la constitution d'un corps, soit pour passer des dérivés amidés aux phénols, aux dérivés halogènés, ou encore aux carbures.

Action de l'hydrogène naissant. Tous les agents réducteurs qui ne sont pas très énergiques, zinc et acide acétique, zinc et soude caustique, les sulfites à une douce chaleur, donnent des dérivés hydraziniques. Ainsi le chlorure de diazobenzol, traité en solution aqueuse par le zinc et l'acide acétique, donne le chlorhydrate de phénylhydrazine.

Action des halogènes. Je n'ai pas trouvé mentionnée l'action du chlore et de l'iode à l'état libre, mais le brôme donne directement des dérivés d'addition, des perbrômures. Le brômure de diazobenzol, par exemple, donne le composé

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5Az & — & AzBr \\ | & & | \\ Br & & Br \end{array}$$

Ces brômures, décomposés par l'ammoniaque, donnent des diazoïmides. Ainsi le corps précédent, réagissant sur

l'ammoniaque, donne le *diazobenzolimide*

$$C^6H^5 - Az - Az \atop \diagdown \; \diagup\!\!\!\diagup \atop Az$$

Action de l'eau. Lorsqu'on fait bouillir les sels des diazoïques avec l'eau, ils se décomposent, dégagent de l'azote et donnent naissance à un phénol. Ainsi le chlorhydrate de diazotoluol donne du crésol, de l'ázote et de l'acide chlorhydrique

$$CH^3 - C^6H^4 - Az^2 - Cl + H^2 = OC^6H^4 \begin{cases} OH\ (1) \\ CH^3\ (4) \end{cases} + Az^2 + HCl.$$

Les sels qui donnent la réaction la plus nette, et qui, par conséquent, doivent servir pour la préparation des phénols, sont les sulfates. Avec les nitrates on obtient généralement des nitrophénols.

Quelques éthers des diazophénols présentent une extrême stabilité, ainsi, d'après Griess (1), on peut soumettre à une ébullition prolongée, sous la pression ordinaire, le paradiazodibrômophénol sans l'attaquer. Le sulfate ou le nitrate de paradiazoanisol ne sont décomposés que par une ébullition de plusieurs heures (2). Dans certains cas, il se forme le carbure correspondant au phénol. Ainsi le 2. 4. dibrômodiazobenzol donne le 1. 3. dibrômobenzol (3). De même le di et le tribrômodiazophénétol donnent le di et le tribrômophénétol.

Ce sont là de rares exceptions, rappelant le fait bien connu

(1) Böhmer, *Journ. f. prakt.*, t. XXIV, p. 449.
(2) Salkowsky, *Ber.*, 1874, p. 1008.
(3) Wroblesky, *Liebig's Ann.*, 168, p. 147.

de la transformation en carbures de certains dérivés sulfonés lorsqu'on les attaque par la potasse.

Action des hydracides. Acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique concentré agit sur les sels des diazoïques, en donnant naissance à des dérivés chlorés dans le noyau ; ainsi, le diazoparatoluol donne naissance à du parachlorotoluol. Si l'on désire transformer une amine en dérivé chloré correspondant, il suffit de faire arriver de l'acide nitreux dans une solution de l'amine dans l'acide chlorhydrique concentré et en grand excès.

Toutefois on obtient de bien meilleurs résultats en opérant avec une solution de chlorure cuivreux à 10 $^0/_0$ dans l'acide chlorhydrique concentré. On ne connait pas le mode d'action du sel métallique (1).

On opère, dans ce cas, la transformation à chaud. On peut encore, si on est en présence de l'amine, verser dans la solution chlorhydrique chaude du sel de l'amine, du nitrite de soude et faire bouillir.

Avant ces dernières réactions, on se servait de la décomposition par la chaleur des sels doubles de platine et de l'amine, en présence de dix fois leur poids de carbonate de soude anhydre. Cette réaction coûteuse et longue était nécessitée par ce fait que l'action directe de l'acide chlorhydrique donnait un mauvais rendement.

Acide bromhydrique. L'acide bromhydrique agit plus facilement que l'acide chlorhydrique. La réaction est encore accélérée par la présence des groupes électronégatifs dans la molécule (2).

(1) Sandmeyer, *Ber.* 1884, p. 1633.
(2) V. Richter, *Ber.* 1875, p. 1428 — Deville et Winther, *Ber.* 1880, p. 964.

On peut, si l'on désire préparer un dérivé bromé correspondant à un diazoïque, opércr comme pour le dérivé chloré, et employer la décomposition du sel double de platine par le carbonate de soude, ou mieux encore opérer la transformation par le bromure cuivreux, en présence d'acide bromhydrique. Il existe enfin une dernière méthode qui consiste à préparer les dérivés perbrômés des diazoïques, et à traiter ceux-ci soit à l'ébullition avec de l'alcool, soit avec le carbonate de soude sec

$$C^6H^5Az^2Br^3 = C^6H^5Br + Az^2 + Br^2.$$

Acide iodhydrique. — La réaction est beaucoup plus facile encore à réaliser que celle de l'acide bromhydrique. Il suffit dc mettre à froid une solution moyennement concentrée d'acide iodhydrique avec un sel de diazoïquc (en particulier les sulfates), pour obtenir directement le dérivé iodé du carbure correspondant. L'iodure de potassium peut remplacer l'acide iodhydrique

$$C^6H^5 - Az^2 - SO^4H + KI = KHSO^4 + C^6H^5I + Az^2.$$

Les iodures alcooliques agissent de la même façon ; ainsi l'iodure de méthyle agit sur le brômure de diazobenzol, en donnant de la benzine monoiodée, du brômure de méthyle et de l'azote.

Acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique concentré agit comme l'acide iodhydrique. M. Lenz (1) a obtenu ainsi le fluorbenzolsulfoné, et on connaît parfaitement les acides fluorbenzoïques.

(1) Lenz, *Ber.*, 1879, p. 580.

Action des oxacides. L'acide sulfureux donne, en solution aqueuse et froide, des *sulfazides.* Ainsi, avec le chlorure de diazobenzol, on obtient le phénylbenzol sulfazide, d'après M. Königs (1).

$$2C^6H^5Az = Az - Cl + 3SO^2 + 4H^2O = C^6H^5AzH - AzH - SO^2 - C^6H^5 + Az^2 + 2SO^4H^2 + 2HCl.$$

On voit que c'est là un composé hydrazinique.

En employant l'acide sulfureux, en solution alcoolique chaude, on obtient généralement les dérivés sulfonés correspondant au carbure qui se serait formé si l'on avait employé l'alcool seul. Ainsi, avec l'acide amidobenzoïque diazoté, on obtient l'acide sulfobenzoïque (2).

Si l'on opère avec les sulfites alcalins neutres, on obtient des sels diazosulfureux, nommés improprement parfois diazosulfoniques.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3 + SO^3K^2 = C^6H^5Az = Az - SO^3K + AzO^3K$$

Ces sels, réduits par l'acide acétique et la poudre de zinc, donnent les hydrazines correspondantes.

En employant les sulfites acides, on obtient à la fois et l'action du sulfite et celle de l'acide sulfureux, c'est-à-dire formation du sel du dérivé sulfoné d'une hydrazine $C^6H^5 - AzH - AzH - SO^3R$ (3), composé qui, traité par les acides, régénère l'hydrazine.

Acide sulfurique. L'action de l'acide sulfurique concentré

(1) Königs, *Ber.*, 1877, p, 1531.

(2) Wiesinger, *Ber.*, 1877. p. 1715. — Muller et Wiesinger, *Ber.*, 1879, p. 1348.

(3) Schmidt et Glutz, *Ber.*, 1869. p. 51. — Strecker et Römer, *Ber.*, 1871, p. 478. — E. Fischer, *Ber.*, 1875. p. 589.

sur le sulfate de diazobenzol donne naissance au phénol disulfoné (1). En opérant en solution étendue, on obtient des phénols ; on doit même, si l'on veut obtenir un bon rendement, dans la transformation des sels des diazoïques en phénols, aciduler assez fortement avec l'acide sulfurique, pour éviter la formation des résines, même si l'on opère avec le sulfate diazoïque.

Action des Bases. Si l'on verse dans une solution saturée d'un sel de diazoïque les lessives alcalines très concentrées, il se fait un double échange ; on obtient un dérivé azoïque renfermant le métal et le sel de soude ou de potasse correspondant à l'acide qui salifiait le diazoïque. En général, les composés diazoïques se précipitent : on les fait recristalliser pour les avoir purs. Ainsi, avec la potasse et le chlorhydrate de diazobenzol, on obtient le diazobenzol potassé et du chlorure de potassium.

Ces composés, à l'état sec, détonent comme les sels azoïques.

Les sels alcalins sont généralement solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils font double échange avec les solutions métalliques, en formant le plus souvent des précipités insolubles tantôt amorphes, tantôt cristallisés (Ba — Cu). C'est ainsi que l'on peut obtenir facilement les combinaisons plombiques, mercuriques, zinciques, argentiques, etc... Les sels solubles s'altèrent rapidement en solution aqueuse. Ce sont des sels très faibles. L'acide acétique, en effet, suffit à mettre le composé diazoïque en liberté

$$C^6H^5Az^2OK + C^2H^4O^2 = C^2H^3KO^2 + C^6H^5Az^2OH,$$

(1) GRIESS, *Liebig's Annal*, t. CXXXVII, p. 39. — KÉKULÉ et LEVERKUS, *Zeitsch. Chem.* 1866, p. 693. — ARMSTRONG, *Ber.* 1873, p. 663.

et, comme celui-ci n'est pas stable, il se décompose aussitôt.

Action des sels. Chlorure de platine. Comme la plupart des diazoïques possèdent une propriété basique (1), ils se combinent avec les sels de platine et les sels d'or. Ces combinaisons parfaitement définies peuvent servir pour l'analyse. Voici la formule du dérivé platinique du chlorure de diazobenzol :

$$(C^6H^5 - Az = AzCl)^2\ PtCl^4.$$

Les autres sels de diazoïques répondent à ce type. Les composés chloro-platiniques, comme au reste les dérivés brômés correspondants, étant distillés avec dix fois leur poids de carbonate de soude, ou bouillis avec de l'alcool, engendrent des dérivés chlorés ou brômés correspondants à l'azoïque (1). Ainsi le chlorhydrate de paratoluidine diazotée, combiné au chlorure de platine, puis distillé sur le carbonate de soude, engendre le paratoluène monochloré

$$(CH^3 - C^6H^4 - Az = AzCl)^2\ PtCl^4 = CH^3 - C^6H^4 - Cl + 2Az^2 + Pt + 4Cl$$

Chlorure d'or. Le chlorure d'or se combine facilement avec les azoïques ; les combinaisons sont cristallisées, généralement solubles dans l'alcool, et se décomposent par ébullition avec ce dernier réactif.

Chlorure d'étain. Le chlorure stannique se combine directement en solution chlorhydrique avec le diazobenzol, pour donner le composé $(C^6H^5 - Az = Az - Cl)^2 - SnCl^4$,

(1) Il faut en excepter les dérivés sulfonés qui ne se combinent pas aux hydracides, et les nitrophénols qui sont neutres.

qui s'oxyde à l'air, en donnant surtout du paradiphénol $OH - C^6H^4 - C^6H^4 - OH$.

Sulfure de potassium. Si l'on fait réagir une combinaison diazoïque sulfonée sur une solution alcoolique chaude de sulfure de potassium, il se dégage de l'azote, et l'on obtient le sel de potasse d'un acide thiosulfoné (1). Ainsi, en traitant le diazobenzol sulfoné par le sulfure de potassium, on obtient le thiophénylsulfonate de potasse (2).

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Az = Az \diagdown \\ \diagdown SO^3 \diagup \end{matrix} + K^2S = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup SK \\ \diagdown SO^3K \end{matrix} + Az^2$$

Cyanure de potassium. En opérant avec le cyanure de potassium, M. Gabriel (3) a obtenu des cyanures correspondants aux sels diazoïques combinés avec une molécule d'acide cyanhydrique. Le chlorure de diazobenzol donne, dans ces conditions, le composé $C^8H^6Az^4$.

M. Sandmeyer (4), avec le cyanure de potassium en solution dans le sulfate de cuivre, a obtenu des nitriles. Ainsi le chlorure de diazobenzol donne le benzonitrile avec départ d'azote et formation de chlorure de potassium.

Ferrocyanure de potassium. Agissant avec le nitrate de diazobenzol et une solution froide de ferrocyanure, Griess (4) a obtenu, en 1876, de l'azobenzol, un corps de formule $C^{18}H^{14}Az^2$, et une huile brune. Cette étude est restée incomplète.

(1) P. Klason, *Ber.*, t. XX, p. 349.
(2) Gabriel, *Ber*, 1878, p. 1637.
(3) Sandmeyer, *Ber.*, 1884, p. 2653 et 1885, p. 1492 et 1496.
(4) Griess, 1876, *Ber.*, 9, p. 132 et *Liebig's Annal.* 137, p. 39.

Ferrocyanure et nitroprussiate de potasse. Ces deux sels réagissent sur la plupart des diazoïques, en donnant des sels stables et bien cristallisés. Ainsi le nitrate de diazobenzol donne avec le premier un corps de formule $(C^6H^5Az^2)^3 H^3Fe^2 (CAz)^{12}$ et avec le second $C^6H^5Az^2HFeC^5Az^6O + H^2O$ (1).

Réactions avec les substances organiques. — *Alcool.* Si l'on fait bouillir les composés diazoïques avec de l'alcool absolu, il se forme de l'aldéhyde par oxydation de l'alcool, il se dégage de l'azote, et on obtient le carbure correspondant aux diazoïques employés

$$C^6H^5Az^2SO^4H + C^2H^5OH = C^2H^4O + Az^2 + SO^4H^2 + C^6H^6$$

Il est parfois nécessaire d'opérer sous pression afin d'élever le point d'ébullition du mélange.

Si l'on se trouve en présence d'une amine, il est avantageux de ne pas isoler le diazoïque. On peut alors ne faire qu'une réaction, en opérant avec le nitrite d'éthyle qui produit simultanément et la diazotation et la réduction. On peut encore traiter l'amine en solution sulfurique par l'acide nitreux, puis ajouter de l'alcool absolu après refroidissement, et soumettre à l'ébullition.

Il est certains cas, en particulier avec les homologues élevés de l'aniline, où, au lieu d'obtenir un carbure, on obtient l'éther éthylique du phénol correspondant à l'amine; ainsi, la cumidine donne l'éther éthylique du cumol.

La première observation de ce genre fut faite sur la chlorotoluidine (2). Les alcools homologues de l'alcool éthylique

(1) Griess, *Ber.*, 1879, p. 2119.
(2) Wroblesky, *Ber.*, 1870, p. 98.

jouent à peu près le même rôle que lui. Ainsi on peut remplacer le nitrite d'éthyle par le nitrite d'amyle ou de propyle.

Phénols. Les sels diazoïques réagissent sur le phénol libre en donnant un peu d'éther phénylique (oxyde de phényle). Il est probable que cette réaction est générale. Cependant l'αnaphtol se combine, à l'état libre, avec les diazoïques libres ou carboxylés.

Si, au lieu d'opérer sur le phénol libre, on fait la réaction en liqueur alcaline, le résultat est tout autre. On obtient, comme produit de la réaction, un dérivé oxyazoïque dont l'oxhydrile est en position para par rapport au groupe diazoïque — Az = Az —. Il est vraisemblable qu'il se forme d'abord le composé diazoïque phénolé

$$C^6H^5 - Az = Az - OC^6H^5$$
diazobenzolphénolé

qui, par un changement moléculaire, se transforme en dérivé oxyazoïque para

$$\underset{(1)}{C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4} - \underset{(4)}{OH}$$
paraoxyazobenzol

Cette façon d'envisager la réaction semble appuyée par ce fait que les dérivés éthérés des phénols ne réagissent pas sur les sels de diazoïques : tel est par exemple le cas de l'anisol.

On peut, du reste, obtenir facilement les dérivés désignés sous le nom de *diazophénolés*. Ainsi le nitrate de diazobenzol et le paranitrophénol donnent le diazobenzolnitrophénolé $C^6H^5 - Az^2 - O - C^6H^4-AzO^2$.

Cette propriété des diazoïques de se combiner avec les phénols est très employée pour la fabrication des matières

colorantes : nous verrons du reste qu'il est nécessaire, pour qu'un dérivé azoïque soit colorant, qu'il contienne des groupes oxhydriles ou amidés.

Néanmoins cette réaction n'est pas générale, et on ne peut indiquer *à priori* le cas où elle ne se fera pas. Si la position para est prise, la migration se fait en ortho, mais si la position para et les deux positions ortho sont prises, il ne se produit pas de réaction.

Il arrive, au reste, qu'avec le même phénol, tel diazoïque réagit, tandis que tel autre ne donne rien.

Certains phénols se combinent avec deux molécules de diazoiques, engendrant ainsi des tétrazoïques; au moins M. G. Mazzara (1) a-t-il signalé, dans l'action du chlorure de diazobenzol sur le carvacrol en solution alcaline, à côté du dérivé azoïque, le dérivé tétrazoïque répondant à la formule suivante

$$(C^6H^5Az = Az)^2 = \underset{}{C^6H}\ \underset{(3,5)\ (2)}{(OH)}\ \underset{(1)}{(CH^3)}\ \underset{(4)}{(C^3H^7)}$$

benzoldisazocarvacrol

Nous pouvons nous demander : 1° pourquoi la transformation des dérivés diazophénolés en dérivés oxyazoïques est constante, à part ceux qui possèdent un groupe substitué en para ; 2° pourquoi, la transformation se faisant, c'est toujours le groupe para qui est le siège de la fixation du groupe diazoïque, rarement le groupe ortho, et jamais le groupe méta.

La première condition de la réaction pourrait très probablement s'expliquer par une donnée thermochimique ; il est vraisemblable, en effet, que la transformation a lieu parce que les produits formés sont plus stables que les produits primitifs.

(1) Mazzara, *Gazz. Chim. ital.*, t. XV, p. 212.

Quant à la question de savoir pourquoi c'est surtout en para que se fait la réaction, j'ai tenté, dans une conférence faite au laboratoire de M. Friedel, non pas d'en donner une explication plausible, mais de faire valoir certaines considérations de symétrie et d'influence, pouvant peut-être conduire à des résultats positifs, si l'expérience les vérifie.

AMINES. — L'action des diazoïques sur les amines aromatiques donne tantôt des diazoamidés, tantôt des azoamidés.

Amines grasses. Les sels de diazoïques réagissent sur les amines grasses primaires et secondaires en donnant des diazoamidés. Ainsi, le nitrate de diazobenzol réagit sur la diméthylamine pour donner le diabenzoldiméthylamine

$$C^6H^5 - Az = Az - Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

MM. Goldschmidt et J. Holm (1) ont obtenu, en faisant réagir le chlorure de paradiazotoluène sur l'éthylamine, un composé cristallin, fondant à 121°, qu'ilspensent être la diparadiazotoluène-éthylamine

$$C^2H^5Az \begin{matrix} \diagup Az = Az - C^6H^4 - CH^3 \\ \diagdown Az = Az - C^6H^4 - CH^3 \end{matrix}$$

En effet, ce composé, bouilli avec l'acide sulfurique étendu, donne du p. crésol, de l'éthylamine et de la paratoluidine.

Il n'y a pas réaction avec les amines tertiaires.

Nous donnons ici, en un mot, la réaction des diazo sur les

(1) GOLDSCHMIDT et HOLM, *Ber.*, t. XXI, p. 1016.

amines aromatiques, mais nous développerons leur histoire, à la fin de ce chapitre, dans le paragraphe *diazoamidés.*

Amines aromatiques primaires et secondaires. Les sels de diazobenzol agissent sur les amines aromatiques primaires et secondaires libres, en solution alcoolique ou éthérée et à froid, en donnant des diazoamidés stables, mais qui se transforment tous sous la moindre influence en composés azoïques.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3 + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5 - Az^2 - AzH - C^6H^5 + AzO^3H$$

Amines tertiaires. Les amines tertiaires donnent directement naissance à des dérivés amidoazoïques. Nous étudierons ces produits dans les composés azoïques.

Hydrazines. Les combinaisons diazoïques réagissent sur les hydrazines, en donnant des dérivés triazoïques (*diazoimidés*) (1). Ainsi, en faisant réagir l'acide paradiazobenzol sulfonique sur la phénylhydrazine en solution aqueuse, il se forme de la triazobenzine (diazobenzolimide), le dérivé sulfoné de cette triazobenzine, de l'aniline et de l'acide sulfanilique.

$$2\,C^6H^4\begin{cases} SO^3 \\ Az = Az \end{cases} + 2C^6H^5AzH - AzH^2 = C^6H^4 \begin{cases} SO^3 \\ Az - Az \\ \quad \diagdown\!/\!\!/ \\ \quad\ Az \end{cases} +$$

$$+ C^6H^5 - \begin{matrix} Az - Az \\ \diagdown\!/\!\!/ \\ Az \end{matrix} + C^6H^4 \begin{cases} SO^3H \\ AzH^2 \end{cases} + C^6H^5AzH^2$$

(1) Griess, *Ber.*, t. XX, p. 1528.

Les dérivés sulfoniques ainsi obtenus sontfortement acides.

Dérivés nitrés des carbures gras. Les diazoïques donnent des combinaisons avec le nitréthane et ses homologues (1). Ainsi, en faisant réagir le nitrate de diazobenzol sur le nitréthane sodé, on obtient le benzolazonitréthane

$$C^6H^5 — Az = Az — C^2H^4AzO^2.$$

Ces composés font explosion sous l'influence de la chaleur. Ils cristallisent facilement dans l'alcool. Ce sont en réalité des composés azoïques mixtes.

Cyanure de nitrobenzyle. Les diazoïques s'unissent avec ce corps, en solution alcaline, pour donner des combinaisons analogues à celles du nitréthane. Ainsi, le chlorure de diazobenzol donne naissance au composé

$$\begin{matrix} AzO^2 \\ / \\ C^6H^4 — CH = (Az = Az — C^6H^5) — CAz \end{matrix}$$

Action sur les mercaptans. Les mercaptans se conduisent comme les phénols. Si l'on fait agir le mercaptan éthylique, en présence de la soude, sur le diazobenzol sulfoné à froid, on obtient le benzolsulfonate de soude diazomercaptan :

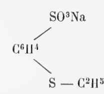
$$C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az — S — C^2H^5 \end{cases}$$

Ce composé, bouilli avec l'eau, donne l'éther sulfhydrique

(1) V. Meyer et Ambuhl, *Ber.*, 8 p. 751 et 1073. — Friese, *Ber.*, 8, p. 1078 ; t. IX, p. 384. — Kappeler, *Ber.*, 12, p. 2285.

(2) W. Perkin, *Chemical Society*, 1883.

du phénol, correspondant à l'amine génératrice, dont l'oxygène serait remplacé par du soufre



sel de soude du dérivé sulfoné de l'éthylphénylsulfide.

THERMOCHIMIE

M. Léo Vignon (1) a mesuré les chaleurs de formation des diazoïques et a trouvé que ces composés se forment avec absorption de chaleur, que la grande élévation de température observée dans leur préparation est due à la formation de l'eau et du chlorure de sodium.

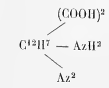
On comprend dès lors aisément l'instabilité de ces composés et, partant, la nécessité d'un refroidissement énergique, dans leur préparation.

CONSTITUTION

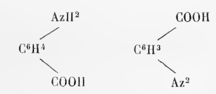
Connaissant la plupart des réactions générales des composés diazoïques, nous allons exposer les idées émises sur leur constitution. Griess (2), en faisant agir sur l'acide ami-

(1) Léo Vignon, *Bullet. Soc. chim.*, 1888, t. XLIX, p. 906.
(2) Griess, *Liebig's Ann*, t. CIII, p. 217.

dobenzoïque l'acide nitreux, avait obtenu un corps qu'il nomma acide diamidobenzoïque



il le considérait comme résultant de l'union d'une molécule d'acide amidobenzoïque avec une molécule d'acide benzoïque dans lequel H^2 aurait été remplacé par Az^2



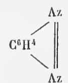
Il en concluait que, Az^2 remplaçant H^2, l'azote jouait dans ces composés le rôle d'élément monoatomique, et il en trouvait une preuve dans la formation des phénols avec les diazoïques. Ceux-ci, bouillis avec l'eau, perdent, en effet, Az^2 qui est remplacé par un hydrogène et un oxhydryle. La réaction est, du reste, tout à fait comparable à celle qui s'effectue au moyen de l'acide bromhydrique. Dans ce cas, les deux atomes d'azote sont remplacés par un atome de brôme et par un atome d'hydrogène.

Kolbe admit cette façon de voir.

En 1859, Wurtz (1) émit l'idée que chaque atome d'azote ainsi introduit était triatomique et formait un groupement (Az^2) bivalent, en se saturant partiellement lui-même.

(1) WURTZ, *Répert. de chimie pure.* 1858-59, t. I, p. 338.

En 1861, Erlenmeyer (1), et Boutlerow (2), en 1863, exprimèrent la même opinion, donnant, par exemple, à la diazobenzine la formule hypothétique suivante



C'est Wurtz encore qui admit que l'azote pouvait servir à unir deux molécules différentes comme par exemple, l'azobenzol

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$$

et l'hydrazobenzol.

Tant que l'on considéra le diazobenzol libre comme répondant à la formule $C^6H^4Az^2$, les diazoïques étaient par cela même des dérivés bisubstitués de la benzine, pour ne point avoir, en effet, de valences non saturées. Griess adopta cette manière de voir et écrivit, par exemple, le nitrate de diazobenzol

$$C^6H^4 \left< \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix} \right. AzO^3H, \text{ et plus tard } C^6H^4 = Az = Az + AzO^3H.$$

Mais Kékulé (3), considérant le diazobenzol comme un hydrate extrêmement instable, lui donna la formule $C^6H^5—Az=Az—OH$. Le nitrate possède alors la formule $C^6H^5Az=Az—AzO^3$; et la justesse de cette notation est mise hors de doute par les

(1) Erlenmeyer, *Zeitschrift chem.* 1861, p. 176 et 1863, p. 678.
(2) Boutlerow, *Zeitschrift chem.* 1863, p. 511.
(3) Kékulé, *Lehrbuch*, t. II, p. 717.

expériences suivantes. 1° L'azote n'est attaché que par une seule valence au noyau benzénique. On prépare, en effet, facilement le tétrabrômodiazobenzol sulfoné,

Az=Az

le tétrabrômodiazobenzol sulfoné C^6Br^4 / \ SO^3, le bibrômoni-

AzO^2

trodiazotoluol sulfoné $CH^3 — C^6Br^2 — Az = Az$, le perbrômure

SO^3

de tétrabrômodiazotoluol, et, dans chacun de ces composés, il y a cinq hydrogènes de la benzine qui sont substitués, preuve bien évidente que l'azote n'échange qu'une valence avec le benzol. Il faut maintenant prouver l'existence du groupe —Az=Az—. La chose est très simple. Les diazoïques traités par les agents hydrogénants fixent H^2. Il y a alors deux hypothèses à faire. L'hydrogène se fixe sur l'un des azotes qui devient pentavalent. C'est là l'opinion de M. Erlenmeyer (1) qui écrit la formule de la phénylhydrazine

$$C^6H^5AzH^2 = AzH$$

$C^6H^5 — AzC^2H^5$

et l'éthylphénylnitrosamine | O, faisant ainsi

Az

des dérivés nitrosés des composés diazoxiques. Mais cette opinion ne paraît pas très bien fondée, si, en effet, on se rap-

(1) ERLENMEYER, *Ber.*, 1883, p. 1457.

porte à la transformation si simple de la diphénylhydrazine en benzidine, il est plus facile de comprendre que la formule primitive était symétrique, la seconde l'étant forcément

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \underset{H}{Az} - \underset{H}{Az} - C^6H^5 \end{array} \qquad AzH^2C^6H^4 - C^6H^4AzH^2$$

En outre, si on réduit l'éthylphénylnitrosoamine ou toute amine secondaire, on obtient une hydrazine

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az - AzO \\ | \\ C^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ \quad \searrow \\ \qquad Az - AzH^2. \\ \quad \nearrow \\ C^2H^5 \end{array}$$

Il est vrai que cette réaction s'explique aussi bien avec les formules de MM. Blomstrand (1), Erlenmeyer (2), et Strecker (3).

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az - C^2H^5 \\ \quad \| \searrow \\ \quad \| \quad O \\ \quad \| \nearrow \\ \quad Az \end{array} + H^4 = \begin{array}{c} H \\ C^6H^5Az - C^2H^5 \\ \| \\ AzH \end{array} + H^2O$$

Mais cependant, si on admet cette dernière constitution, on trouve, pour les dérivés diazoamidés, la formule suivante

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az - AzH\,C^6H^5. \\ ||| \\ Az \end{array}$$

L'hydrogénation devrait donner de l'hydrazobenzol et

(1) Blomstrand, *Chem. der. Jetzeit*, 272. *Ber.* 1876, p. 50.
(2) Erlenmeyer, *Ber*, 1874, p. 1110.
(3) Strecker, *Ber.* 1871, 784.

de l'ammoniaque, et ce n'est nullement de cette façon que la réaction se passe (1), nous rejetterons donc cette formule, et nous admettrons, dans tout ce qui va suivre, celle qui fut proposée par M. Kékulé.

Réactions propres à caractériser un dérivé diazoïque

Ces réactions sont, pour la plupart, d'une sensibilité extrême et consistent à faire une couleur azoïque.

Tous les composés diazoïques, les diazoamidés, les dérivés nitrosés et nitrites, aussi bien organiques que minéraux, possèdent la propriété de colorer d'une façon intense du rouge jusqu'au bleu, un mélange de phénol et d'acide sulfurique concentré. Liebermann a donné son nom à cette réaction. En solution alcoolique ces mêmes composés donnent, avec les métadiamines aromatiques, des colorations variant du rouge jusqu'au brun. Les diazoamidés ne réagissent que lorsque le diazoïque a été mis en liberté par l'action de l'acide acétique. On peut donc immédiatement distinguer un diazoamidé d'un diazoïque vrai.

Enfin tous les diazoïques réduits par le zinc et l'acide acétique donnent des hydrazines qui précipitent soit à chaud soit à froid de l'oxydule de cuivre des solutions de tartrate cupropotassique ou des liqueurs analogues.

(1) Frieswell et Green, *Chem. Soc.* t. 49, p. 746.

DIAZOAMIDÉS

Nous avons vu que lorsqu'on fait réagir les sels de diazoïques sur les anilines, on obtient des réactions différentes, suivant que l'on opère avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires. Avec les amines, primaires et secondaires, on obtient des dérivés diazoamidés. Les bases tertiaires ne peuvent donner que des dérivés azoïques, des *azoamidés*.

Obtention des diazoamidés avec les amines primaires. — 1° On diazote l'amine primaire en présence d'un excès de cette dernière. Ainsi l'aniline donne naissance au diazoamidobenzol.

$$2\,C^6H^5AzH^2 + AzO^2H = C^{12}H^{11}Az^3 + 2\,H^2O$$

2° On fait réagir un sel diazoïque sur une amine primaire en présence d'un corps capable d'absorber l'acide mis en liberté. On emploie, dans ce but, un excès de l'amine, la soude caustique ou l'acétate de soude. L'emploi de ce dernier sel est recommandable. On en prend le poids théoriquement nécessaire pour faire la réaction (1).

(1) L'acide acétique ne se combine pas aux diazoïques libres.

Cependant si la base possède des groupes électro-négatifs et se trouve dans certaines conditions particulières, la réaction ne se fait pas. Ainsi le diazobenzol ne réagit pas sur la métanitraniline.

3° On peut faire agir une amine primaire sur une nitrosoamine.

$$R-Az\begin{matrix}\diagup AzO\\ \diagdown H\end{matrix} + R'AzH^2 = R-Az=Az-\overset{H}{Az}-R'.$$

4° MM. Frieswell et Green (1) ont obtenu de la diazoamidobenzine en traitant la diazobenzine par le chlorydrate d'aniline.

Propriétés physiques. — Les diazoamidés sont des combinaisons généralement jaunes, cristallisées, solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool. Ils sont explosifs par la chaleur.

Propriétés chimiques. — Ils possèdent des propriétés à peine basiques, mais se combinent cependant avec le chlorure de platine.

L'hydrogène du groupe amidogène se laisse facilement remplacer par des métaux, en particulier par l'argent. Ce sont surtout les molécules possédant des groupes électro-négatifs qui possèdent cette propriété au plus haut degré.

Solubles dans les alcalis, ils se reprécipitent de nouveau par les acides faibles. Ils jouent donc le rôle d'acides faibles et sont plus stables que les diazoïques. Ils sont dédoublés

(1) Frieswell et Green, *Chem. Soc.* t. 47, p. 917.

sous l'influence des hydracides en solution concentrée d'après l'équation suivante (1).

$$R - Az = Az - \overset{H}{Az}R'' + 2HCl = RCl + Az^2 + AzHR''HCl$$

Si on traite un dérivé diazoamidé par un phénol soit monatomique, soit diatomique, il y a déplacement de l'amine fixée sur le diazoïque et formation d'un oxyazoïque correspondant au phénol employé.

Ainsi le benzoldiazoamidobenzol traité par la résorcine donne de l'aniline et de la benzolazorésorcine.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + C^6H^4(OH)^2 =$$
$$C^6H^5AzH^2 + C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4(OH)^2 \text{ (2)}$$

Deux faits très remarquables se présentent dans l'histoire des diazoamidés.

1° Leur transformation en dérivés azoamidés ;

2° L'identité des produits obtenus par des réactions métamériques dans les diazoamidés primaires.

1° Sous l'influence du temps et beaucoup plus rapidement par l'action des anilines, les dérivés diazoamidés se transforment en dérivés azoïques. Nous étudierons cette transformation au chapitre des composés azoïques.

2° Si l'on fait réagir sur l'aniline diazotée la toluidine, on obtient un produit identique à celui qui se serait formé en diazotant d'abord la toluidine et en faisant agir ensuite l'aniline, ou, en d'autres termes, en faisant réagir le chlo-

(1) Wallach, *Liebig's Ann.* t. 35, p. 233-255.
(2) Heumann et Economidès, *Ber.* t. 20, p. 904.

rure de diazobenzol sur la toluidine, on obtient le même produit qu'en faisant réagir le chlorure de diazotoluol sur l'aniline. MM. Nölting et Binder (1), dans un remarquable travail fait tout récemment, ont essayé de chercher l'explication de ces faits par une foule de réactions dont nous allons citer quelques-unes. Ils sont arrivés à émettre cette opinion que la plupart de ces composés se dédoublant de plusieurs façons, on peut leur attribuer deux formules de constitution, et qu'il valait mieux, dans ce cas, s'abstenir de leur donner des schémas rationnels.

D'après ces savants, l'hydrogène naissant agit sur le diazoparatoluolamidobenzol, (obtenu soit en diazotant la paratoluidine et la faisant réagir sur l'aniline, soit en diazotant l'aniline, et en faisant réagir sur la paratoluidine) en le scindant en aniline et toluidine, phénylhydrazine et p. tolylhydrazine. L'aniline réagit sur le même corps en donnant de l'amidoazobenzol et de la paratoluidine, le phénol donne de l'oxyazobenzol et de la paratoluidine. L'acide sulfurique dilué le scinde en phénol, paratoluidine, paracrésol, et aniline.

Constitution. — M. Griess, se basant sur l'identité des produits formés dans les réactions métamériques admit la formule de constitution suivante $C^6H^4{=}\overset{H}{Az}=\overset{H}{Az}=\overset{H}{Az}=C^6H^4$, qui rend compte pour lui, de l'identité des produits obtenus dans l'une et l'autre réaction. Nous savons, d'après ce que nous avons dit aux diazoïques que cette opinion doit être rejetée. M. V. Meyer explique l'identité des dérivés mixtes diazoamidobenzoltoluol et diazoamidotoluolbenzol en admettant, pendant

(1) Nölting et Binder, 1887. *Bull. Soc. Ind. de Mulhouse.*

leur formation, l'existence d'un produit d'addition intermédiaire

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5-Az=Az-Cl+C^7H^7AzH^2 \\ C^7H^7-Az=Az-Cl+C^6H^5AzH^2 \end{array}\right\} = C^6H^5-\underset{H}{Az}-\underset{Cl}{Az}-\underset{H}{Az}-C^7H^7$$

dont la formule reste visiblement la même dans n'importe quel sens. Ce composé, par élimination de HCl pourrait se transformer, d'après l'auteur, en :

$$C^6H^5-Az=Az-AzH-C^7H^7 \text{ ou } C^7H^7-Az=Az-\underset{H}{Az}-C^6H^5$$

La même hypothèse, montrerait l'identité des diazoamidobenzols brômés ou carboxylés.

M. Friedel a proposé, pour expliquer les réactions métamériques, la formule suivante : $C^6H^5-Az-Az-C^6H^5$, dans laquelle les deux Az sont reliés à AzH :

$$C^6H^5-Az-Az-C^6H^5 \quad (\diagdown AzH \diagup)$$

laquelle il y aurait une sorte de migration d'un atôme d'hydrogène.

S'il m'était permis d'avoir une opinion différente de celle que propose mon maître, j'adopterais une formule un peu modifiée, dans laquelle il y aurait un atome d'azote pentatomique.

Par exemple, le diazoamidobenzoltoluol aurait pour formule

$$C^6H^5-Az=\overset{H}{Az}=Az-C^6H^4-CH^3$$

Voici ce qui me semble militer en faveur de cette manière, de voir. Si l'on admet les quelques considérations que j'ai

tirées du travail de MM. Nölting et Binder et que je vais développer, on peut expliquer très simplement toutes les réactions des diazoamidés primaires.

1° On sait d'abord qu'on ne doit considérer comme amines primaires que celles qui ont deux hydrogènes liés à l'azote, ce qui exclut, dans le travail de MM. Nölting et Binder, la pipéridine et la tétrahydroquinoléine qui doivent être classées dans les bases secondaires ;

2° Dans toute scission, le groupe amine restera de préférence avec le résidu le plus électro-négatif. Il est vraisemblable, que les déplacements sont réglés par les quantités de chaleurs dégagées ;

3° Les substitutions par éthylation, par bromuration où l'action du cyanate de phényle, etc., porteraient toutes sur l'hydrogène rélié à l'azote pentatomique.

Prenons quelques exemples (1):

1° Scission par hydratation du diazoamidobenzoltoluol. Produits formés : Aniline, paracrésol, phénol, toluidine.

A. $C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4 - CH^3$

H — Diazoïque instable se transformant en paracrésol.

aniline H OH

B. $C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4 - CH^3$

Diazobenzol instable se transformant en phénol OH — H

H toluidine

(1) Les traits indiquent, dans les formules, de quelle manière se fait la scission.

2° Éthylation et dédoublement par hydratation

$$
\begin{array}{c}
C^2H^5 \\
| \\
C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4 - CH^3 \\
H \quad OH
\end{array}
$$

éthylaniline — crésylol

$$
\begin{array}{c}
C^2H^5 \\
| \\
\text{B.} \quad C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4 - CH^3 \\
OH \quad H
\end{array}
$$

phénol — éthyltoluidine

3° Substitution par l'aniline

$$
\text{A.} \quad C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4 - AzO^2
$$

$$
C^6H^5AzH \quad H \quad H
$$

amidoazobenzol — paranitraniline

$$
\text{B.} \quad C^6H^5 - Az = Az = Az - C^6H^4AzO^2
$$

$$
H \quad C^6H^4AzH \quad H
$$

aniline — paranitrobenzol-diazophénylamine se transformant en paranitrobenzolazophénylamine

Exemple où les groupes électronégatifs semblent se détacher de préférence

$$
\begin{array}{l}
\quad AzO^2\ (1) \\
C^6H^5 \\
\quad (3) \quad H \\
\quad Az = Az = Az - C^6H^5
\end{array}
$$

avec l'aniline

$$\begin{array}{c} AzO^2 \\ C^6H^4 - Az = Az = Az - C^6H^5 \\ H \quad C^6H^5AzH \end{array}$$

métanitraniline — amidoazobenzol

avec le phénol

$$\begin{array}{c} H \\ C^6H^4 - Az = Az = Az - C^6H^4 - AzO^2 \\ C^6H^5O \; H \end{array}$$

oxyazobenzol par transformation — p. nitraniline

Ces dernières réactions ne sont pas, au reste, absolues. Il se forme, en effet, parfois quatre produits qu'il est facile de prévoir. Cela dépend des quantités et de la nature des corps mis en présence, du temps de contact de ces corps et de leur facilité de réaction.

Obtention des diazoamidés avec les amines secondaires. — Le seul mode de préparation générale de ces corps consiste dans la réaction d'un sel diazoïque sur une amine secondaire. Leur formule est dissymétrique et leurs scissions ou réactions avec les différents réactifs reproduisent les composés générateurs ou les corps qui leur correspondent. Ainsi le produit formé par l'union de l'aniline diazotée avec la méthylaniline engendre par dédoublement, sous l'influence de l'acide sulfurique le phénol et la méthylaniline; le phénol est produit ici par hydratation, sous l'influence de l'acide sulfurique du diazobenzol. Comme tous les exemples sont analogues, il convient d'adopter pour ces composés la formule suivante. Par exemple

pour l'union du diazobenzol et de l'éthylaniline

$$C^6H^5 - Az = Az - Az \begin{matrix} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown C^6H^5 \end{matrix}$$

Dans certains cas, on ne peut pas obtenir de diazoamidés : c'est le dérivé amidoazoïque qui se forme directement. Ainsi, d'après M. M. Nölting et Binder, le chlorure de diazobenzol paranitré donne, avec la monométhylaniline, le dérivé amidoazoïque.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup AzO^2 \ (1) \\ \diagdown Az = Az - C^6H^4 - AzH - CH^3 \\ (4) \end{matrix}$$

Amines tertiaires. — On ne peut pas obtenir de diazoamidés avec les amines aromatiques tertiaires, mais on obtient directement des composés amidoazoïques.

DIAZOIMIDES

Aux dérivés diazoïques se rattachent directement les diazoimides.

Nous avons vu que lorsqu'on traite les perbrômures de diazoïques par l'ammoniaque, on obtient le remplacement des trois atomes de brôme par un atome d'azote. C'est là une réaction tout à fait générale et qui a été découverte par Griess (1). Il faut excepter naturellement les composés qui ne donnent pas de perbrômures, par exemple, les sulfonediazides (anhydrides des dérivés sulfonés des diazoïques).

Constitution. — La constitution de ces composés est simple. Si l'on admet pour formule du perbrômure de diazobenzol le symbole

$$C^6H^5Az = AzBr^3$$

la diazoïmide formée devrait avoir pour formule

$$C^6H^5Az = Az \equiv Az \text{ (1)}.$$

Si l'on admet au contraire la formule $\underset{Br}{C^6H^5Az} - \underset{Br^2}{Az}$, la

(1) Griess, *Liebig's Ann.*, 137, p. 39.

formule de la diazoïmide devient

$$C^6H^5 - Az - Az \quad (2)$$
$$\diagdown \quad /\!/$$
$$Az$$

C'est cette dernière formule qui rend le mieux compte des faits.

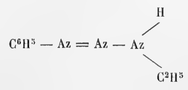
M. Kékulé (1), se basant sur la stabilité de ces composés et et sur leur transformation par l'hydrogène naissant en ammoniaque et en aniline avait admis la formule (2). Si, en effet, la formule (1) était vraie, c'est de la phénylhydrazine et de l'ammoniaque que l'on devrait obtenir. Depuis M. Fischer a apporté une nouvelle preuve, en montrant la formation si nette de la diazobenzolimide par simple déshydratation de la nitrosophénylhydrazine

$$C^6H^5 - Az - Az|H^2 \qquad C^6H^5 - Az < \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix}$$
$$\diagdown$$
$$Az|O$$

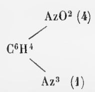
D'ailleurs, l'action des ammoniaques substituées sur les perbrômures n'est point compatible avec la première des formules adoptées. Dans cette hypothèse en effet on devrait obtenir facilement des diazoïmides substituées: or la réaction engendre non des imides mais des dérivés diazoamidés. C'est ainsi que le produit de la réaction de la monoéthylamine sur le perbrômure de diazobenzol, considéré d'abord comme l'éthyldiazobenzolimide est identique avec le produit obtenu en faisant réagir le nitrate de diazobenzol sur la monoéthyla-

(1) Kékulé, *Lehrbuch*, t. II, p. 722.

mine. En d'autres termes, c'est un diazoamidé et il a pour formule.



Préparation des diazoïmides. = On les prépare en faisant réagir les perbrômures sur l'ammoniaque, comme nous l'avons vu ; en opérant, par exemple, avec le perbrômure de paranitrodiazobenzol, on obtient la paranitrodiazobenzolimide.



Les nitrosohydrazines aromatiques monosubstituées donnent par simple déshydratation les diazoimides. Il faut chauffer en solution alcaline afin d'éviter les réactions secondaires. Ainsi la nitrosophénylhydrazine donne l'imide

$$C^6H^5 - \underset{\substack{| \\ AzO}}{Az} - AzH^2 = C^6H^5 - Az - Az + H^2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \;\; /\!\!/ \quad Az$$

La réaction se fait déjà à froid, mais avec une extrême lenteur.

Comme mode de formation, on peut encore citer la réaction de la phénylhydrazine sur les sels de diazobenzol. Ainsi avec la phénylhydrazine et le chlorhydrate de diazobenzol, on

obtient du chlorhydrate d'aniline et le diazobenzolimide

$$C^6H^5 - AzH - AzH^2 + C^6H^5 - Az = Az - Cl =$$
$$C^6H^5AzH^2HCl + C^6H^5Az^3$$

On obtient de même l'imide correspondant à l'acide diazobenzoïque.

On peut encore signaler la formation de ces composés par la réaction de l'hydroxylamine sur le diazobenzol ou ses dérivés.

$$C^6H^5 - Az = Az - O - H + AzH^3O = C^6H^5Az^3 + 2H^2O$$

On opère avec les sels des deux bases que l'on met en liberté par le carbonate de soude.

La formation des diazoimides s'applique également aux tétrazoïques. Ainsi on connaît l'hexazobenzine, qui n'est autre que la combinaison des diazoimides correspondant à la phénylènediamine et répondant à la formule $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup Az^3 \\ \diagdown Az^3 \end{array}$ C'est un corps fondant à 33° et détonant à une température un peu plus élevée avec une extrême violence.

Propriétés physiques et chimiques. — Ce sont des composés liquides, ou solides, susceptibles les uns de passer à la distillation avec la vapeur d'eau, les autres de se sublimer. La plupart détonent par une brusque élévation de température.

DIAZOÏQUES
DE LA SÉRIE GRASSE

On ne connaît qu'un seul composé diazoïque dans la série grasse, encore est-il à l'état dérivé sulfoné et n'a-t-on jamais pu remplacer le résidu sulfureux, SO^3H, par un autre reste acide. C'est le diazoéthane sulfoné, obtenu par M. Fischer (1), à l'état de sel de potasse, en oxydant, au moyen de l'oxyde de mercure fraîchement préparé, l'éthylhydrazinesulfonate de potasse.

$$C^2H^5 - HAz - AzH - SO^3K + HgO = H^2O + Hg + C^2H^5 - Az = Az - SO^3K$$

Ce sel possède des propriétés analogues à celles des dérivés azoïques correspondants. Il est en effet, précipité de sa solution aqueuse par l'éther ; comme les azoïques aromatiques il fait explosion, et, bouilli avec les acides, il se scinde en alcool, azote et acide sulfureux. Enfin, pour compléter l'analogie, hydrogéné par le zinc et l'acide acétique, il redonne l'hydrazine primitive, l'éthylhydrazinesulfonate de potasse.

A côté de ces composés, il en est qui rentrent dans le type hypothétique de l'azomonophénylène, c'est-à-dire que ce sont

(1) E. Fischer, *Liebig's Ann*, t. 99, p. 281.

plutôt des azoïques ; les deux azotes étant rattachés à un même résidu bivalent. Ils ont été découverts par Curtius (1).

Ce savant traite les chlorhydrates des amines acides éthérifiées par le nitrite de sodium. Il se sépare de l'eau spontanément et l'on obtient le dérivé azoïque. Ainsi l'éther éthylique du glycocolle donne naissance à l'éther diazoacétique,

$$C^2H^5 - CO^2 - CH^2 - AzH^2 + AzO^2H =$$

$$2H^2O + C^2H^5 - CO^2 - CH\left\langle \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix} \right.$$

Il se forme transitoirement un sel nitreux qui perd de l'eau à la température ordinaire en donnant l'azoïque.

On est obligé d'opérer avec les éthers, les acides libres ne donnent point, en effet, de dérivé azoté.

Propriétés. — Ces composés sont assez stables et la plupart sont distillables directement ou avec la vapeur sans décomposition, susceptibles cependant, à l'état sec, s'ils ne sont pas complètement purs, de donner lieu à une violente explosion.

Chauffés avec de l'eau, ils se décomposent comme les dérivés diazoïques, en dégageant de l'azote et en fournissant un corps de fonction alcoolique. Ainsi l'éther diazoacétique régénère, dans ces conditions, le glycolate d'éthyle :

$$C^2H^5OCO - CH\left\langle \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix} \right. + H^2O = C^2H^5O - CO - CH^2OH + Az^2$$

Les acides concentrés le détruisent avec explosion.

(1) Curtius, *Ber.* 1883, p. 2230, et 1884, p. 983.

L'éther diazoacétique réagit à chaud sur les hydrocarbures en donnant des composés particuliers dérivant de l'union d'une molécule d'hydrocarbure avec une molécule d'éther diazoacétique. Il y a élimination d'une molécule d'azote. Avec le toluène, la réaction peut être exprimée par l'équation suivante

$$C^7H^8 + CHAz^2 - CO^2C^2H^5 = C^{11}H^{14}O^2 + Az^2$$

ces composés sont saponifiables par la potasse et donnent des acides dont la constitution n'est pas encore établie, mais elle est vraisemblablement la suivante

$$R'' = CH - COOH$$

Comme point de ressemblance avec les diazoïques aromatiques, on peut citer l'action des hydracides halogénés qui engendrent les éthers acétiques monosubstitués. Les azoïques aromatiques donnent, dans les mêmes conditions, les dérivés halogènes des phénols correspondants. Pour compléter l'analogie, on peut citer la formation de diazoamidés par l'action de l'acide nitreux sur l'éther du glycocolle. On a obtenu ainsi un produit huileux qu'on n'est pas parvenu à purifier, mais qui présente les réactions d'un dérivé diazoamidé (1).

(1) Curtius, *Ber*, 1884, p. 953.

COMPOSÉS AZOÏQUES

Les azoïques répondent au type $R - Az = Az - R'$, R pouvant être semblable à R' ou différent.

Nous voyons donc que la seule différence au point de vue de la formule, entre les diazoïques et les azoïques, consiste dans ce fait que dans les azoïques le groupe Az^2 est relié à deux restes de carbures identiques ou différents, tandis que dans les diazoïques, il est relié, tantôt à un reste de carbure, phénol, acide, etc., tantôt à un halogène, oxhydrile, etc., c'est-à-dire qu'un seul des atomes d'azote est relié directement à un atome de carbone. Cela nous expliquera du reste la stabilité considérable des azoïques comparativement à celle des diazoïques. Les azoïques, par ce seul fait de la liaison directe du carbone avec l'azote, paraissent avoir acquis quelque chose de la stabilité du cyanogène.

Les azoïques, comme les diazoïques, se divisent naturellement en deux classes :

1° Les azoïques aromatiques ; 2° Les azoïques gras.

Il convient d'y ajouter les azoïques mixtes, l'un des groupes R étant gras, l'autre R' étant aromatique.

L'histoire de ces deux dernières classes sera d'ailleurs très courte. Elles ne présentent, en effet, qu'un très petit nombre de composés connus, et encore, parmi ceux-ci, n'en est-il point dont l'étude soit complète.

A côté de ces composés, on peut facilement imaginer des corps possédant deux fois le groupement azoïque, les deux groupes azoïques étant réunis par un corps bivalent. C'est alors un diazoïque ou tétrazoïque nommé aussi, par M. Wallach (1), azoïque secondaire. L'accumulation de l'azote peut encore aller plus loin et la molécule peut renfermer trois fois ce groupement; c'est alors un hexazoïque, azoïque tertiaire de M. Wallach. On ne connaît pas encore aujourd'hui de molécules quatre fois azoïques. Aucune raison théorique ne s'oppose à leur existence, mais, outre le peu d'intérêt qui s'attache à une telle recherche, la difficulté de faire cristalliser les produits obtenus est cause qu'on ne s'est point encore engagé dans cette voie. Nous négligerons, pour l'instant, la préparation et les propriétés des tétrazoïques et des hexazoïques, nous réservant de n'en donner que brièvement les caractères, à la fin de ce chapitre.

COMPOSÉS AZOÏQUES AROMATIQUES

Historique. — Mitscherlich (2) obtint, en 1834 par distillation de la nitrobenzine avec la potasse alcoolique un corps qu'il nomma azobenzide. C'est la première combinaison azoïque obtenue que l'on désigne aujourd'hui sous le nom d'azobenzol. Il supposait que le corps qu'il avait préparé était de la benzine dans laquelle un atome d'hydrogène était remplacé par un atome d'azote. Plus tard, en 1845, Zinin (3) remarqua que dans cette réaction il se formait tout

(1) Wallach, *Chem. Soc.* I, 1883.
(2) Mitscherlich, *Lieb. Ann.* 1834, n° 12, p. 311.
(3) Zinin, *Journ. fur prackt. Chem.* 1845, n° 36, p, 93.

d'abord un corps qu'il nomma azoxybenzide et qui se transforme, par la distillation, en azobenzide. Ces combinaisons furent étudiées avec soin par Gerhardt et Laurent, en 1849. Zinin, de son côté, en réduisant l'azobenzide avec l'hydrogène sulfuré et traitant ensuite par l'acide sulfurique, trouva le sulfate d'une base $C^{12}H^{12}Az^2$ qu'il nomma benzidine et qu'il considéra comme résultant directement de la réduction de l'azobenzide. Ce fut Hoffmann (1) qui prouva, en 1863, que par l'action de l'hydrogène sulfuré, il se forme d'abord l'hydrazobenzol, $C^{12}H^{12}Az^2$, lequel se transforme sous l'influence de l'acide sulfurique, en son isomère, la benzidine (diparamidodiphényle). Il trouvait de plus que la formule de l'azobenzide (3) correspondait, d'après sa densité de vapeur, à une formule double de celle qu'on lui attribuait jusqu'alors. Cette façon de voir fut confirmée par ce fait qu'on put préparer les dérivés de ce corps dans lesquels, pour douze atomes de carbone, il n'y avait qu'un hydrogène substitué, soit par un groupe nitré, soit par un groupe amidé. Ces recherches purement théoriques furent suivies d'applications pratiques et les deux premières couleurs qui apparurent dans le commerce furent l'amidoazobenzol (*jaune d'aniline*) et le triamidoazobenzol (*Vésuvine*).

N'offrant néanmoins qu'un intérêt théorique, elles ne semblaient pas destinées à un grand avenir lorsque Griess, Witt, Poirrier, Caro, et, plus tard, un nombre considérable de chimistes préparèrent une quantité prodigieuse de dérivés azoïques, directement applicables à la teinture, cet essor ne s'est point encore arrêté et chaque jour donne naissance à de nouvelles couleurs.

(1) A. W. Hofmann, *Jahresb.* 1863, p. 424.

Nomenclature. — On nomme les composés azoïques en énonçant chacun des groupes générateurs, et en les séparant par le mot azo. Ainsi la combinaison

$$C^6H^3 \begin{cases} AzO^2 \ (4) \\ Az = Az - C^6H^4 - AzH^2 \ (4) \\ (1) \quad\ (1) \end{cases}$$

sera désignée sous le nom de paranitrobenzineazoparaphénylamine.

Ce système offre l'inconvénient de ne pas indiquer de quelle amine on est parti pour préparer l'azoïque.

Cette nomenclature a été employée par MM. V. Meyer et H. Klinger (1) et a été développée par M. Heumann (2).

Préparation. — On réduit les dérivés nitrés aromatiques, en liqueur alcaline:

1° *Au moyen de la potasse alcoolique.* L'alcool est oxydé et passe à l'état d'aldéhyde. Cette réaction trop ménagée amène surtout la formation du dérivé azoxi qu'on peut, par une réduction plus avancée, transformer en azoïque:

$$2C^6H^5AzO^2 + 3C^2H^6O = (C^6H^5)^2\ Az^2 = O + 3H^2O + 3C^2H^4O$$

2° Par le zinc et l'ammoniaque qui accomplissent la même réaction. Avec la poudre de zinc et l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, on obtient directement des azoïques, parfois même, si la réduction n'est pas assez ménagée, des hydrazoïques.

Le sodium, en liqueur éthérée, agit de la même façon.

(1) V. Meyer et H. Klinger, *Jahresber*, 1877, p. 487.
(2) Heumann, *Ber.* 1880, n° 13, p. 2023. — 1882, n° 15, p. 813.

Dans quelques cas, l'hydrogène est fourni par la déeomposition d'une portion de la molécule. Ainsi le paranitro ou paranitrosophénol, fondu avec de la potasse donne le phénolparaazoparaphénol.

$$HO - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - OH.$$

M. Kékulé admet entre les dérivés nitrés et les amines, les termes de passage suivants :

Nitrobenzol	$C^6H^5AzO^2$
Nitrosobenzol	C^6H^5AzO
	C^6H^5Az
Azoxybenzol	| > O
	C^6H^5Az
Acide phénylnitrolique (1)	C^6H^5AzOH
	|
	C^6H^5AzOH
	$C^6H^5Az - H$
Hydroazoxybenzol	> O
	$C^6H^5Az - H$
	$C^6H^5 - Az$
Azobenzol	||
	$C^6H^5 - Az$
	$C^6H^5 - AzH$
Hydrazobenzol	|
	$C^6H^5 - AzH$
Aniline	$C^6H^5 - AzH^2$

(1) L'acide phénylnitrolique n'est pas encore connu, et l'hydroazoxybenzol n'a pas été obtenu à l'état libre, mais on a signalé quelques-uns de ces dérivés.

Tous les dérivés nitrés paraissent pouvoir se réduire ; on n'a pas pu cependant jusqu'aujourd'hui transformer la naphtaline nitrée en naphtylamine, quoique chauffée avec vingt fois son poids de poudre de zinc, elle donne le dérivé azoïque correspondant, la naphtalineazonaphtaline.

3° On oxyde les amines primaires, en solution alcoolique, au moyen du permanganate (1), du ferricyanure, de l'acide chromique en solution acétique. On donne naissance ainsi à des dérivés azoïques. On a encore employé, comme moyen d'oxydation, l'oxyde de plomb, l'oxygène en présence de la potasse.

Le chlorure de chaux agit aussi comme oxydant mais donne, en même temps, des dérivés chlorés ; par exemple, l'orthoamidophénol donne de l'azophénol dichloré.

4° Le potassium ou le sodium réagissent sur les amines primaires pour donner des dérivés métalliques qui s'oxydent au contact de l'air en donnant des azoïques.

$$2C^6H^5AzHK + O^2 = (C^6H^5)^2Az^2 + 2KOH$$

Certaines amines brômées, traitées par le sodium, sont réduites, dans cette opération, par départ d'acide bromhydrique et donnent des azocarbures. Ainsi l'aniline brômée donne de l'azobenzol.

5° Les dérivés nitrosés réagissent sur les amines primaires pour donner des azoïques ; ainsi le nitrosophénol réagit sur l'aniline pour donner l'oxyazobenzol (*benzolazophénol*)

$$C^6H^5AzH^2 + AzO - C^6H^4 - OH = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4OH + H^2O$$

(1) GLASER, *Zeitshrift. f. Chem.* 1866, N. F. 2, p. 308.

6° Par changement moléculaire des diazoamidés qui se transforment en dérivés amidoazoïques simplement par contact avec l'alcool, mais au bout d'un temps très long, ou alors par une espèce de substitution, en faisant réagir, à chaud, les amines aromatiques libres sur les sels de diazoïques. Ainsi le le diazoamidobenzol chauffé avec l'aniline donne le benzolazoamidobenzol

$$C^6H^5 - Az^2 - AzHC^6H^5 = C^6H^5 - Az^2 - C^6H^4AzH^2$$

Cette transformation ne se fait que si la position para est libre. Ainsi la diazotation directe de la paratoluidine, en présence d'un excès de cette dernière, ne donne que le dérivé diazoamidé Avec ses isomères méta et ortho, on obtient directement les dérivés amidoazoïques. Si, la position para étant prise, les positions ortho sont libres, la transformation isomérique se fait plus difficilement. Cependant le groupe diazoique se fixe encore en ortho. Si les positions ortho et la position para sont prises on n'obtient plus que le dérivé diazoamidé.

7° Par transformation spontanée des dérivés diazophénolés obtenus en faisant réagir les phénols, en solution alcaline, sur les sels diazoïques :

$$\underset{\diagdown AzO^2}{C^6H^4} - Az^2 - OC^6H^5 = \underset{\diagdown AzO^2}{C^6H^4} - Az^2 - C^6H^4OH$$

La plupart des composés diazophénolés ne sont pas stables et se transforment spontanément en dérivé oxyazoïques. La transformation est réglée par les mêmes lois que celles que nous venons d'énoncer pour les diazoamidés.

8° L'action des sels diazoïques sur les amines tertiaires aro-

matiques engendre directement des azoïques. Le groupe Az^2 est para, par rapport à l'amidogène des bases tertiaires.

Si cette position est prise, il n'y a généralement pas réaction. Ainsi le chlorure de diazobenzol ne réagit pas sur la diméthylparatoluidine.

$$\overset{(4)}{CH^3} - \overset{(1)}{C^6H^4Az}\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

9° Par action sur un diazoamidé d'une amine ou d'un phénol. Ainsi, en faisant réagir sur le benzolazoamidotoluol l'aniline, on obtient de l'amidoazobenzol et de la paratoluidine

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^7H^7 \diagup \end{matrix} Az^3H + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4AzH^2 + C^7H^7AzH^2$$

En opérant avec le phénol et le même dérivé diazoïque, on obtient l'oxyazobenzol (*benzolazophénol*) et la paratoluidine.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^7H^7 \diagup \end{matrix} Az^3H + C^6H^5OH = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4OH + C^7H^7AzH^2$$

10° En oxydant les hydrazines. Ainsi le métadichlorohydrazobenzol oxydé par le perchlorure de fer donne naissance au métadichloroazobenzol.

$$C^6H^4Cl - AzH - AzH - C^6H^4 - Cl + O = H^2O + Cl - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - Cl.$$

11° On peut encore, d'après M. Lange (1), les obtenir par une voie détournée. Ainsi en faisant réagir une molécule d'un dérivé tétrazoïque sur une molécule d'un acide amidosulfoné ou carboxylé aromatique, on obtient une sorte d'anhydride. Par exemple, en faisant réagir sur une molécule de benzidine diazotée une molécule de naphtionate de soude en liqueur alcaline, on obtient un corps insoluble, répondant à la formule.

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - SO^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5 - AzH^2 \end{array}$$

Ce corps, bouilli avec l'eau, perd un de ses groupe diazoïques, qui, comme à l'ordinaire se transforme en phénol. Avec l'alcool bouillant, le groupe diazoïque serait remplacé par H. On obtient ainsi les deux corps suivants :

$$OH - C^6H^4 - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5 (SO^3H) (AzH^2)$$
et $$C^6H^5 - C^6H^4 - Az = Az - AzC^{10}H^5 (SO^3H) (AzH^2)$$

La résorcine a été considérée pendant longtemps comme possédant la propriété de se diazoter directement, sous l'influence de l'acide nitreux ou de l'acide hypoazotique, et cela d'après les expériences de M. Weselsky (2) et Benedict (3). Mais M. M. Brunner et C. Krämer (4) affirment et démontrent par leurs expériences que la diazorésorcine ne renferme qu'un atome d'azote, ce qui en fait un type spécial, mais ne devant pas rentrer dans la classe des azoïques.

(1) Lange, *Ber.*, t. XIX, p. 1697.
(2) Weselsky, *Liebig's Annal.* 1872, t. 62 p, 273 292.
(3) Weselsky et Benedict. 1878. t. 84, p. 530.
(4) H. Brunner et C. Kramer, *Ber.*, 17, (1884), p. 1847.

Propriétés physiques. — Les dérivés azoïques, surtout eeux qui sont dérivés des carbures (azocarbures), ne sont pas en général solubles dans l'eau, mais, à mesure qu'on y introduit des résidus sulfureux SO^3H leur solubilité dans l'eau augmente constamment.

Au lieu de faire la sulfonation sur les azoïques, on opère généralement avee des amines sulfonées, ce qui simplifie la préparation.

Ils sont beaucoup plus stables que les dérivés diazoïques, mais détonent eneore sous l'influence d'une élévation brusque de température.

Ils sont en général eolorés. Les amidoazoïques et les oxyazoïques sont jaunes ou bruns, solubles dans l'aleool d'où ils eristallisent facilement.

Propriétés chimiques. — *Action de l'hydrogène naissant.* L'hydrogène naissant agit sur les azoïques en les transformant en hydrazines. Ainsi l'azobenzol donne la diphénylhydrazine

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 = C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5$$

Comme corps hydrogénant, on peut employer l'amalgame de sodium, le zinc et un alcali, le chlorure stanneux, le sulfhyd'ammoniaque. L'aeide sulfureux en solution alcoolique, donne bien naissanee à une hydrogénation, mais il se produit en même temps, une transformation isomérique due à la présence de l'acide sulfurique. Ainsi l'azobenzol (benzolazobenzol) donne, dans ces eonditions, la benzidine

$$C^6H^5 - Az = Az = C^6H^5 + H^2 = AzH^2 - C^6H^4 - C^6H^4 - AzH^2$$

Si la réaetion n'est pas ménagée, par exemple, si l'on opère

avec l'étain et l'acide chlorhydrique ou bien à l'ébullition, avec la poudre de zinc, ou encore si on les chauffe avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ils fixent alors six atomes d'hydrogène et scindent en deux molécules d'amine. Ainsi le benzolazotoluol donne de l'aniline et de la toluidine.

Action de l'oxygène. Les corps oxydants donnent directement naissance à des dérivés azoïques. Le meilleur réactif est l'acide chromique en solution acétique.

Ainsi l'azobenzol, chauffé à 150° avec une solution acétique d'acide chromique donne l'azoxybenzol.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + O = C^6H^5 - \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{Az = Az} - C^6H^5$$

Action des Halogènes. Les azoïques fixent directement deux atomes de brôme en donnant des produits d'addition. Il se fixe, en même temps, une molécule d'acide bromhydrique; ainsi l'azobenzol donne le brômure d'azobenzol.

$$C^6H^5Az = AzC^6H^5 + Br^2 = C^6H^5 \overset{H}{\underset{Br}{Az}} - \overset{Br}{\underset{Br}{Az}}C^6H^5$$

Si l'on met les composés azoïques en présence d'un excès de brôme en solution chloroformique, on peut obtenir à froid un produit d'addition plus brômé. Ainsi l'azobenzol donne le composé $C^{12}H^{10}Az^2Br^6$.

Le brôme donne avec les azoïques directement des produits de substitution dans le noyau. On fait dans ce cas, réagir le brôme naissant, pour cela on peut employer un mélange de brômate de soude, de brômure de sodium et d'acide sulfu-

rique (1). L'iode facilite aussi l'entrée du brôme dans la molécule. Ainsi l'azonaphtaline donne, dans ces conditions, la pentabrômoazonaphtaline, $C^{20}H^9Br^5Az^2$.

L'acide chlorhydrique réagit sur les dérivés azoamidés pour donner des indulines (2). Ce sont des couleurs violettes ou bleues dont la constitution n'est pas encore connue d'une façon certaine, on les obtient en faisant réagir les chlorhydrates d'aniline sur les dérivés azoamidés.

Ainsi l'amidoazobenzol chauffé avec le chlorhydrate d'aniline donne naissance au bleu d'azodiphényle en même temps qu'il y a séparation de chlorhydrate d'ammoniaque.

$$C^6H^5-Az^2-C^6H^5AzH^2+C^6H^5AzH^2HCl=C^{18}H^{15}Az^3+AzH^4Cl$$

Bleu d'azodiphényle

La plupart des autres réactifs, acide sulfurique, acide nitrique réagissent sur les composés azoïques en ne touchant qu'au noyau aromatique.

C'est ainsi qu'on peut faire des dérivés sulfonés et des dérivés nitrés par action directe de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique sur les azoïques.

Les hydracides paraissent donner directement, à froid, des produits d'addition cristallisés. Ainsi l'acide chlorhydrique donne, avec l'azobenzol, un corps de la formule $(C^{12}H^{10}Az^2)^2$ 3HCl.

L'acide bromhydrique donne le dérivé correspondant.

$$(C^{12}H^{10}Az^2)^2 3HBr$$

Ces composés régénèrent l'azobenzol, lorsqu'ils sont chauffés avec précaution.

(1) Soc. p. ch. Saint-Denis brevet, DRP 16642, 1882.
(2) A.W. Hoffmann et Geyger, *Ber.* 1872, p. 472.

Action des chlorures d'acides. En chauffant, à 160-170°, le chlorure d'acétyle avec l'azobenzine, on n'a pas obtenu de dérivé acétylé de cette dernière ; elle s'est scindée en p. chloroacétanilide, en même temps qu'une portion d'azobenzine donnait de la paradichloroazobenzine, le chlorure d'acétyle s'étant conduit comme composé chlorurant.

AZOÏQUES DE LA SÉRIE GRASSE

Les azoïques gras ne sont représentés que par un seul corps : l'acide éthylazaurolique, préparé par MM. V. Meyer et E. Constam (1). Ce composé doit être considéré comme le dérivé dinitrosé d'un azoïque gras l'éthaneazoéthane. Ce dernier corps peut être représenté par le schéma suivant :

$$C^2H^5 - Az = Az - C^2H^5,$$

le dérivé dinitrosé étant

$$\begin{array}{ccc} C^2H^4 - Az = Az - & C^2H^4 \\ | & | \\ AzO & AzO \end{array}$$

Il a été obtenu en réduisant avec beaucoup de précautions l'acide éthylnitrolique au moyen de l'amalgame de sodium à 5 $^0/_0$.

$$2\,CH^3C\begin{matrix} \diagup AzO^2 \\ \diagdown AzOH \end{matrix} + 4\,H^2 = CH^3 - \underset{AzO}{\overset{H}{C}} - Az = Az - \underset{AzO}{\overset{H}{C}} - CH^3.$$

(1) V. Meyer et G. Constam, 1881, *Ber.* 14, p. 14554.

C'est un corps soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans les dissolvants habituels. Il cristallise en aiguilles jaunes. Il se combine avec les bases en jouant le rôle d'un acide, et en donnant des sels jaune-orangé. Hydrogéné, il donnerait vraisemblablement de l'acide nitreux, de l'ammoniaque et de l'acide acétique. Ce sont, en effet, les produits formé par l'hydrogénation de l'acide éthylnitrolique corps générateur de l'azoïque.

Traité par les acides SO^4H^2, HCl, il se décompose complètement. Il fond à 142°, puis fait explosion, surtout si l'on opère sur une assez grande quantité ; on peut le fondre en opérant avec beaucoup de soin et sur peu de matière ; il donne alors un liquide incolore d'odeur d'acétamide et qui se solidifie par refroidissement et fond à 133°.

L'étude de ce corps n'a pas été poursuivie. Il est assez difficile de le rapprocher des azoïques aromatiques :

1° A cause du très petit nombre d'expériences qui ont été faites.

2° A cause de la présence des deux groupes nitrosés qui contribuent à l'instabilité du composé.

AZOÏQUES MIXTES

Les composés que nous allons étudier répondent au type

$$G — Az = Az — A$$

G représentant un radical gras, A représentant un radical aromatique.

Tous les composés qui appartiennent à ce groupe et qui

sont actuellement connus sont nitrés, à part le benzolazoéthane.

Préparation. — 1° On obtient les dérivés nitrés de ces composés en faisant réagir sur un sel de diazoïque, les combinaisons sodées des dérivés nitrés des carbures gras (1). Ainsi, par exemple, le nitrate de diazobenzol réagit sur le nitrométhane sodé en donnant naissance à du nitrate de soude et au benzolazonitrométhane.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3 + CH^2NaAzO^2 =$$
$$NaAzO^3 + C^6H^5 - Az = Az - CH^2 - AzO^2.$$

2° MM. Fischer et Ehrardt (1) ont obtenu, en distillant la diéthyldiphényltétrazone avec la vapeur d'eau, l'éthaneazobenzol.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^2H^5$$

C'est une huile jaune, à odeur forte.

Propriétés. — Ce dernier corps qu'on peut regarder comme le type de la classe se combine directement à l'iode et donne par hydrogénation, le dérivé hydrazinique correspondant :

$$C^6H^5 - AzH - AzH - C^2H^5$$
éthylphénylhydrazine

Les dérivés nitrés de ces azoïques sont acides et donnent avec les alcalis des sels bien cristallisés. Ils prennent, chose assez remarquable, deux molécules de base pour une molécule de dérivé azoïque, quoiqu'ils n'aient qu'un hydrogène acide. On doit à cause de cela, considérer ces combinaisons comme des sels basiques.

(1) V. Meyer et Ambuhl, *Ber.* 18, p. 751 et 1073.

COMPOSÉS TÉTRAZOÏQUES

On a désigné, sous le nom de disazoïques ou tétrazoïques, des composés qui renferment deux fois le groupe azoïque, — Az = Az.

La plupart de leurs propriétés seront celles des azoïques que nous avons déjà étudiés. A côté de ces composés renfermant deux chaînons azoïques, il existe une classe de produits obtenus par l'oxydation ménagée des hydrazines secondaires dissymétriques, et qui ont les quatre atomes d'azote côte à côte. On les a désignés sous le nom de tétrazones. Nous en dirons un mot à propos des hydrazines.

A priori, on pourrait croire qu'il suffirait de diazoter une diamine aromatique quelconque pour obtenir un composé tétrazoïque. Ce serait une erreur ; la réaction de l'acide nitreux varie selon que l'on a affaire à une diamine ortho, méta ou para.

Par l'action de l'acide nitreux sur les diamines ortho, on obtient des dérivés azimidés (1) dont on peut expliquer la formation par le schéma suivant. L'orthophénylène diamine donnera par exemple

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{array} + AzO^2H = 2H^2O + C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup Az \\ \diagdown Az \end{array}\!\!\left|\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}\right. AzH$$

Avec les métadiamines, on obtient les triamidoazoïques (1)

(1) LADENBURG, *Ber.* 1876, p. 219.

qui ne sont autres que les dérivés amidés des diazoamidés et dont la formation peut s'expliquer plus facilement en la supposant se passer en deux phases. Dans la première, formation d'un dérivé diazoïque qui réagit immédiatement sur la métadiamine, en donnant un dérivé diazoamidé

$$
\begin{array}{llll}
 & \overset{(1)}{AzH^2} & & \overset{(1)}{AzH^2} \\
 & / & & / \\
C^5H^4 - & \underset{(3)}{AzH^2} + AzO^2K + 2HCl = & C^6H^4 & \\
 & & & \diagdown \\
 & & & \underset{(3)}{Az} = AzCl + KCl + 2H^2O
\end{array}
$$

Chlorure de métaamidodiazobenzol

$$
\begin{array}{lllll}
AzH^2 & & AzH^2 & AzH^2 & \\
/ & & / & / & \\
C^6H^4 - Az = AzCl + & C^6H^4 = & C^6H^4 - Az = Az - AzHC^6H^4 - AzH^2 & & \\
 & \diagdown & & & \\
 & AzH^2 & & &
\end{array}
$$

Amidophényldiazoamidophénylamine

qui par transformation isomérique, donne le triamidoazoïque qui est un dérivé azoïque.

$$
\begin{array}{lll}
AzH^2 & & \\
/ & & \\
C^6H^4 & & \\
\diagdown & & \\
 & Az = Az - AzH - C^6H^4 - AzH^2 = & \\
 & & \overset{(1)}{AzH^2} \\
 & & / \qquad\qquad\qquad \overset{(1)}{AzH^2} \\
 & & C^6H^4 \qquad\qquad\qquad / \\
 & & \diagdown \\
 & & \underset{(3)}{Az} = Az - \underset{(4)}{C^6H^4} \\
 & & \qquad\qquad\qquad \diagdown \\
 & & \qquad\qquad\qquad \underset{(3)}{AzH^2}
\end{array}
$$

Avec les paradiamines, il n'y a qu'un seul des groupes amidogènes qui soit attaqué et il se forme des diazoïques.

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \; (1) \\ AzH^2 \; (4) \end{cases} + AzO^2K + 2\,HCl =$$

$$KCl + 2\,H^2O + AzH^2 - C^6H^4 - Az = Az - Cl$$

mais on ne peut pas obtenir de tétrazoïque par cette voie. En poussant plus loin la diazotation, on obtient des matières colorantes compliquées. Cependant avec les paradiamines sulfonées, on a réussi à préparer directement des dérivés tétrazoïques. Ainsi, la phenylènediamine disulfonée donne le benzolsulfonediazide

$$\begin{array}{ccccc} Az = Az & & & & Az = Az \\ \diagdown \quad \diagdown & & & & \diagup \quad \diagup \\ & & C^6H^2 & & \\ \diagdown \quad \diagup & & & & \diagdown \quad \diagup \\ SO^3 & & & & SO^3 \end{array}$$

Ces observations ne sont plus applicables aux corps qui, comme les dérivés de la benzidine, de la tolidine, ont les deux groupes amidés dans deux résidus aromatiques différents.

En effet ces corps donnent directement, par diazotation, un sel tétrazoïque.

Nomenclature. — On a désigné ces composés sous le nom

(1) Griess et Caro, *Zeitch. chem.* 1867, p. 218.
(2) Ladenburg, *Ber.* 1876, p. 219.

de disazoïques (deux fois azoïques), tétrazoïques, azoïques secondaires.

Le premier de ces noms offre l'inconvénient de se rapprocher trop de diazoïques. Le dernier n'a pas sa raison d'être : secondaire ne signifiant rien dans ce cas. Pour ces motifs, nous emploierons le mot tétrazoïque. On peut, d'après leur mode de préparation, les diviser en trois classes :

1° Corps deux fois diazoïques,

2° Corps une fois diazoïque, une fois azoïque ;

3° Corps deux fois azoïques ;

Préparations. — 1° On diazote un dérivé azoïque amidé. L'opération se fait comme pour les diazoïques. Ainsi, en diazotant la paranitrobenzineazoamidométaxylène (1) par le nitrite de soude, en liqueur chlorhydrique,

$$\begin{array}{ccc} AzO^2 & & CH^3 \\ / & & / \\ C^6H^4 - Az = Az - & & C^6H^3 - AzH^2 \end{array}$$

on obtient :

$$\begin{array}{ccc} AzO^2 & & CH^3 \\ / & & / \\ C^6H^4 - Az = Az - & & C^6H^3 - Az = AzCl \end{array}$$

composé qui est, en même temps, un dérivé diazoïque et azoïque.

Cette règle n'est pas absolue. On ne peut plus, en effet, d'après M. Meldola, diazoter le paranitrobenzolazonaphtylamine et qui ne donne, dans ce cas, qu'un dérivé nitrosé.

2° On peut, pour préparer ces azoïques, partir d'un dérivé

(1) Meldola, *Chem. Soc.* 1883.

azoïque nitré dont on transforme le groupe nitré en groupe amidé par le sulfure d'ammonium.

3° On peut opérer encore avec une diamine dont on combine une des fonctions basiques avec l'acide acétique de façon à en faire un amide, on diazote alors l'autre fonction amine restée libre. Après l'avoir transformée en dérivé diazoïque, on met la seconde fonction amine en liberté, par saponification et on la traite de nouveau par l'acide nitreux (1).

La benzidine, la toluidine et les bases analogues traitées par l'acide nitreux donnent directement le dérivé tétrazoïque.

Les composés deux fois diazoïques réagissent à froid sur les phénols. Il ne se fixe immédiatement dans ces conditions qu'une seule molécule ; mais par un contact prolongé, ou mieux, en chauffant, pendant un certain temps, la seconde molécule de phénol entre en combinaison.

Certains composés azodiazoïques ne veulent plus se combiner avec les acides sulfonés du β naphtol, mais se combinent encore avec le β naphtol. C'est ce qui se passe si l'on diazote, par exemple, l'anilineazodiméthylphénylamine.

$$AzH^2 - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

PROPRIÉTÉS. — Ce sont des composés qui cristallisent difficilement et dont un grand nombre même ne cristallisent nullement. On peut en dire autant de leurs dérivés.

(1) WALLACH, *Ber.*, 1882, p. 2825.

Les propriétés de ces composés sont les mêmes que celles des azoïques et des diazoïques. Par exemple, si le corps est deux fois diazoïque, il sera facilement ramené à l'état de carbure, en perdant ses quatre atomes d'azote par l'ébullition avec l'alcool. S'il n'est qu'une fois diazoïque, ce groupe sera réduit dans cette opération, et l'on obtiendra un dérivé azoïque.

Les mêmes composés hydratés par l'acide sulfurique, donneraient les phénols. Les perbrômures donneraient les dérivés brômés correspondants.

La plupart des composés tétrazoïques se laissent sulfoner directement par l'acide sulfurique fumant.

En résumé, les corps tétrazoïques possèdent les propriétés des groupes azoïques qu'ils renferment.

AZIMIDES

Griess a désigné, sous ce nom, des composés isomères des diazoimides, et obtenus par la réaction de l'acide nitreux sur les orthodiamines.

Constitution. — On admettait autrefois pour ces composés la formule suivante :

```
— Az = Az
          \
          /
  — AzH
```

qui pouvait les faire considérer comme des dérivés diazoamidés, appartenant à la même molécule (1). Griess (2) avança que leur formule doit être

```
— Az
  | \
  |   AzH
  | /
— Az
```

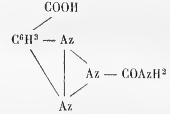
Ses preuves reposent sur ce fait que les deux acides nitrouramidobenzoïques, bouillis avec une solution de potasse concentrée, donnent de l'acide carbonique et le même acide

(1) Kékulé, *Lehrbuch*, II, p. 739.
(2) Griess, *Ber.*, 1882, p. 878.

azimidobenzoïque.

$$
C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1)\ (1) \\ AzO^2 & (3)\ (4) \\ AzH - COAzH^2 & (4)\ (3) \end{cases}
$$

De même que les deux acides uroamidobenzoïques correspondants traités par l'acide nitreux donnent le même acide azimidouramidobenzoïque.

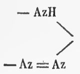


D'après la première des formules admises, on aurait dû obtenir, dans la première expérience, deux acides isomères

$$
C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1)\ (1) \\ AzH & (3)\ (4) \\ Az = Az & (4)\ (3) \end{cases}
$$

et, d'après la seconde, on n'aurait pas pu obtenir d'azimides. Ces déductions théoriques ne sont pas d'une rigueur absolue. Cependant si l'on considère la première des réactions admises l'identité des propriétés des produits formés doit bien, en effet, conduire à admettre pour ces deux corps une même formule et, de plus, une formule symétrique ; or il semble qu'on n'en puisse établir qu'une ; c'est celle adoptée par Griess. Dans

la seconde expérience, il faut une migration moléculaire pour expliquer la symétrie de la molécule, et si l'on admet cette migration, les expériences toutes récentes de MM. Nœlting et Abt (1) au lieu d'infirmer la formule de Griess viennent au contraire l'appuyer. MM. Nœlting et Abt ont annoncé qu'on devait reprendre la formule primitive.

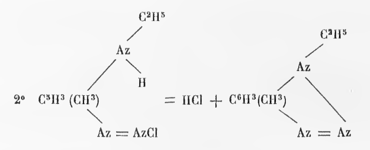


D'après eux, en effet, si la formule de Griess devait être adoptée, on ne pourrait avec une diamine monosubstituée, obtenir d'azimide. Or l'expérience montre que l'on obtient facilement des azimides. Ainsi l'éthylerésylénediamine traité par une molécule de nitrite de soude, en solution chlorhydrique donne l'éthylazimidotoluène, d'après les équations suivantes :

1° $C^6H^3(CH^3)\begin{cases} Az\begin{cases} C^2H^5 \\ H \end{cases} \\ AzH^2 \end{cases}$ $2HCl + NaAzO^2 =$

$C^6H^3(CH^3)\begin{cases} Az\begin{cases} C^2H^5 \\ H \end{cases} \\ Az = AzCl \end{cases}$ $+ NaCl + 2H^2O$

(1) Nœlting et Abt, *Ber.* t. XX, p. 2999



De plus, si l'on traite l'azimidotoluène par l'iodure d'éthyle, en présence de soude caustique, on obtient un éthylazimidotoluène identique avec le corps précédent.

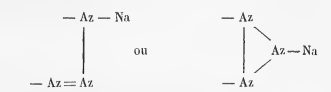
Si nous admettons la migration d'un atome d'hydrogène ou d'un éthyle se faisant au moment de la diazotation, on peut facilement faire rentrer dans les formules de Griess l'explication des expériences de MM. Nœlting et Abt. Cette migration serait à rapprocher de celle que nous avons proposée pour expliquer la constitution des diazoamidés. Nous avons admis en effet, qu'un atome d'hydrogène pouvait dans ces composés, passer d'un azote à l'autre, ce que le groupe éthyle ne faisait pas. Ici, c'est non seulement l'hydrogène qui émigrerait, mais encore un groupe éthyle. Il serait facile de vérifier ces faits en opérant sur les acides diamidobenzoïques isomériques.

Préparation. — On ne connaît qu'un seul mode de préparation. C'est la réaction de l'acide nitreux sur les diamines ortho ou les dérivés correspondants. On peut employer le nitrite de potasse agissant sur l'amine en solution sulfurique diluée ou en solution chlorhydrique. On peut remplacer le nitrite de soude par les nitrites alcooliques; ainsi le nitrite

(1) Th. Zincke et A. Th. Laroson, *Liebig's*, *Ann.* t. CCXL, p. 110-133.

d'amyle réagit à chaud sur l'orthocrésylènediamine pour donner l'azimide correspondante.

Propriétés des azimides. — Ce sont, en général, des bases se combinant à l'acide chlorhydrique; mais ils sont également susceptibles de remplacer leur hydrogène typique par des métaux. Ainsi, dissous dans la quantité théorique de soude alcoolique, ils donnent le sel de soude de l'azimide



celui-ci peut par double échange, donner des sels d'argent, de mercure, etc.

Les azimides se combinent directement aux iodures et bromures alcooliques, pour donner des sels d'azoammonium bien cristallisés. Ces derniers traités par les alcalis, donnent les azimides dont l'hydrogène typique est remplacé par le groupe alcoolique de l'iodure ou du bromure employé.

Les sels d'azoammonium donnent facilement des sels doubles avec les iodures argentique et mercurique. Ils donnent également des sels doubles avec le chlorure de platine.

Réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, les azimides retournent au type primitif diamine.

HEXAZOÏQUES

Azoïques tertiaires.

Préparation. — On obtient seulement ces composés d'une façon satisfaisante, d'après M. Meldola (1), en diazotant un azoïque diamidé symétrique (isomère des chrysoïdines). Pour cela, on commence par faire un dérivé nitré d'un composé azoamidé, puis on réduit le groupe nitré par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis on le diazote.

Exemple : On combine la paranitroaniline, après diazotation, avec l'aniline ; on réduit et on diazote de nouveau.

Si l'on commençait par faire un dérivé tétrazoïque amidé et qu'on voulût ensuite le diazoter, l'opération ne marcherait pas. En effet, les dérivés nitroazoamidés secondaires ne se laissent plus diazoter mais donnent des dérivés nitrosés.

Dans la préparation de la plupart des dérivés hexazoïques, il se forme généralement deux isomères, qui se distinguent facilement par leur solubilité. Ce fait expérimental n'a pas encore reçu d'explication suffisante.

M. Meldola a signalé la formation de composés hexazoïques obtenus en diazotant la pararosaniline et la rosaniline ordinaire.

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \end{cases} + 3\,AzO^2H + 3\,HCl =$$

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4 - Az^2Cl \\ C^6H^4 - Az^2Cl \\ C^6H^4 - Az^2Cl \end{cases}$$

(1) Meldola, *Chem. Soc.* 1883.

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4 - Az^2Cl \\ C^6H^4 - Az^2Cl \\ C^6H^4 - Az^2Cl \end{cases} + 3C^{10}H^7OH =$$

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4 - Az^2C^{10}H^6OH \\ C^6H^4 - Az^2C^{10}H^6OH \\ C^6H^4 - Az^2C^{10}H^6OH \end{cases}$$

En combinant les sels de diazoïques avec les dérivés naphtaliques, il a obtenu des matières colorantes non cristallisées et ne paraissant pas avoir d'avenir industriel.

Les composés hexazoïques présentent encore moins de tendance à la cristallisation que les composés tétrazoïques. Ils possèdent au reste sensiblement toutes les propriétés de ces derniers.

DÉRIVÉS AZOXIQUES

Nous avons vu que, par oxydation des dérivés azoïques, on peut obtenir, par fixation directe d'un atome d'oxygène, des dérivés azoxiques. Ainsi l'azobenzol, traité en tube scellé par l'acide chrômique, en solution acétique, donne de l'azoxybenzol. Leur constitution est immédiatement établie par ce mode de formation. Ils répondent à la formule :

$$\begin{array}{c} R - Az - Az - R \\ \diagdown \;\; \diagup \\ O \end{array}$$

Préparation des dérivés azoxiques. — On réduit les dérivés nitrés des carbures aromatiques. On peut employer, dans cette réduction, la potasse ou la soude alcoolique, l'amalgame de sodium et l'acide acétique, la poudre de zinc et l'ammoniaque, etc. Ainsi, en réduisant par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, le paranitrotoluol, on obtient le paraazoxytoluol.

$$2\,(\overset{(1)}{CH^3} - C^6H^4\overset{(4)}{AzO^2}) + 3\,H^2 =$$

$$3H^2O + CH^3 - C^6H^4 - \begin{array}{c} Az - Az \\ \diagdown \;\; \diagup \\ O \end{array} - C^6H^4 - CH^3$$

La seule précaution à prendre est de ne pas pousser trop loin la réduction, sans quoi on obtiendrait d'abord des dérivés azoïques, puis des hydrazines.

2° En oxydant les azoïques par l'acide chrômique, en solution acétique, il y a simplement fixation d'oxygène. Ainsi, comme nous l'avons dit plus haut, en chauffant à 150° l'azobenzol, en tube scellé avec le mélange oxydant, on obtient l'azoxybenzol.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + O = C^6H^5 - \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{Az - Az} - C^6H^5$$

C'est plutôt un mode de formation qu'une préparation ; les rendements sont, en effet, mauvais.

3° On peut oxyder certaines amines aromatiques par le permanganate de potasse. Dans ces conditions, le chlorhydrate d'aniline donne de l'azoxybenzol (1).

On peut obtenir des dérivés azoxiques en nitrant directement ceux-ci. Ainsi, en traitant l'azoxybenzol par l'acide nitrique fumant et chaud, on obtient le trinitroazoxybenzol.

Propriétés des dérivés azoxiques. — Ces corps sont stables devant les agents oxydants. Avec l'acide nitrique, ils donnent très facilement des produits de substitution nitrés. Avec les réducteurs, ils donnent d'abord des azoïques, puis des hydrazoïques et, si la réduction est très énergique, ils donnent les amines correspondant aux carbures générateurs. Ainsi, le paraamidoazoxybenzol réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne de la paraphénylènediamine et de l'aniline.

Ils paraissent susceptibles de subir des transformations

(1) Glaser, Zeit., 1866, p. 308.

isomériques. Ainsi l'azoxybenzol se dissout dans l'acide sulfurique, mais si l'on reprécipite la solution par l'eau, une partie de l'azoxybenzol s'est transformée en oxyazobenzol, (phénolazobenzol).

Avec l'acide sulfurique fumant, ils donnent facilement des dérivés sulfonés.

HYDRAZINES

On peut considérer les hydrazines comme dérivant du diamidogène, $AzH^2 - AzH^2$, récemment découvert par Curtius (1). Les quatre hydrogènes de ce corps sont remplaçables par quatre radicaux monovalents. Si les radicaux sont aromatiques, on obtient une hydrazine aromatique ; s'ils sont gras, on obtient une hydrazine grasse ; si, enfin, l'hydrazine est formée en même temps avec des radicaux aromatiques et des radicaux gras, c'est une hydrazine mixte. Les corps qui possèdent cette constitution jouissent sensiblement de toutes les propriétés des hydrazines aromatiques ; nous les réunirons dans la même classe. De ces faits découle naturellement la division suivante :

1° Hydrazines aromatiques et hydrazines mixtes ;

2° Hydrazines grasses.

HYDRAZINES AROMATIQUES ET HYDRAZINES MIXTES

Si dans l'hydrazine $H^2Az - AzH^2$, nous remplaçons les atomes d'hydrogène par des radicaux monovalents, on peut

(1) Curtius, *Ber.*, t. XX, p. 1632.

obtenir des hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires, suivant que la substitution porte sur un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène. On peut diviser ensuite les hydrazines secondaires en symétriques et dissymétriques (1). Si les deux H attachés au même atome d'azote sont remplacés par deux radicaux monovalents, l'hydrazine formée est dissymétrique; si, au contraire, la substitution porte sur les deux atomes d'azote, l'hydrazine résultante est symétrique. Quant aux tertiaires, elles sont forcément dissymétriques et les quaternaires symétriques. Les hydrazines tertiaires et quaternaires ne sont point encore préparées, mais on connaît un certain nombre de leurs dérivés. Les modes de formation et les propriétés sont généralement communes à ces deux classes de corps, et, s'il est des procédés de préparation propres à telle ou telle catégorie, la formule de constitution indique immédiatement si elle peut être généralisée.

Tous les azoïques et les diazoïques sont susceptibles de se combiner directement à l'hydrogène naissant, pour engendrer des hydrazines. Dans le cas des diazoïques, on obtient des hydrazines monosubstituées. Dans le cas des azoïques, on obtient des hydrazines bisubstituées.

Une fois la constitution des azoïques admise, celle des hydrazines en découle naturellement. Le benzolazobenzol ayant pour formule $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$, l'hydrazine

(1) J'ai conservé ici les désignations de symétriques et de dissymétriques parce qu'elles m'ont paru adoptées par la plupart des chimistes. Il suffit de considérer la formule pour voir que les hydrazines secondaires ne peuvent être symétriques que dans le cas où les radicaux qui entrent dans la constitution des hydrazines sont les mêmes, ce qui n'arrive que très rarement, il serait préférable de désigner par $\alpha\alpha$ les hydrazines secondaires dissymétriques et par $\alpha\beta$ les hydrazines secondaires symétriques.

correspondante, la diphénylhydrazine, s'écrira

$$C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5.$$

Le chlorure de diazobenzol s'écrivant $C^6H^5 - Az = Az\,Cl$, l'hydrazine correspondante, la phénylhydrazine, s'écrira $C^6H^5 - AzH - AzH^2$. La découverte de cette classe de corps est due à M. Fischer qui en a fait une étude très étendue.

Préparations. — 1° On traite les sels des composés diazoïques par les bisulfites alcalins.

Il se forme, dans ces conditions, le sel potassique d'une hydrazine sulfonée. Ainsi le nitrate de diazobenzol, traité par le bisulfite de soude, à la température de 20 ou 30°, donne naissance au phénylhydrazinesulfonate de soude

$$C^6H^5 - Az^2 - AzO^3 + 2SO^3HK = H^2O + C^6H^5Az^2H^2SO^3K + KAzO^3 + SO^4H^2 \text{ (1)}.$$

Ces dérivés sulfonés chauffés avec l'acide chlorhydrique engendrent le chlorhydrate de l'hydrazine

$$C^6H^5Az^2H^2SO^3K + H^2O + HCl = C^6H^5Az^2H^3Cl + SO^4KH.$$

Le sel de l'hydrazine traité par un alcali met la base organique en liberté.

Les tétrazoïques donnent de même les dérivés hydraziniques correspondants. On peut employer, comme réducteur, l'hydrogène sulfuré, en solution alcoolique et ammoniacale, le chlorure stanneux et la plupart des réducteurs connus.

2° Au lieu d'employer le bisulfite de soude, on peut se servir d'un réducteur puissant, comme l'étain et l'acide chlor-

(1) L'acide sulfurique libre décompose une portion du bisulfite.

hydrique. On obtient directement, dans ce cas, avec les sels diazoïques, les sels hydraziniques.

On obtient surtout de bons résultats si le chlorhydrate de l'hydrazine que l'on prépare est peu soluble, par exemple la naphtylhydrazine.

3° Les composés diazoamidés traités par la poudre de zinc et l'acide acétique, en solution alcoolique, donnent des hydrazines et des anilines. Ainsi le diazoamidobenzol donne de la phénylhydrazine et de l'aniline

$$C^6H^5 - Az^2 - AzH - C^6H^5 + 2H^2 = C^6H^5Az^2H^3 + AzH^2C^6H^5$$

Le plus généralement on obtient, si le diazoamidé dérive d'une base primaire, quatre produits. Ainsi le benzoldiazoamidotoluol donne de l'aniline, de la paratoluidine, de la phénylhydrazine et de la paratolylhydrazine

$$C^6H^5Az^3HC^7H^7 + 2H^2 = C^6H^5 - AzH - AzH^2 + C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$$

$$C^6H^5 - Az^3H - C^7H^7 + 2H^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzH - AzH^2 \end{cases} + C^6H^5AzH^2$$

Ces faits s'expliquent très facilement par la constitution des diazoamidés telle que nous l'avons donnée.

4° On réduit les nitrosoamines par la poudre de zinc et l'acide acétique. Il se forme de l'eau et de l'hydrazine libre.

Ce procédé est surtout applicable aux amines secondaires

qui donnent, comme l'on sait, très facilement des dérivés nitrosés.

5° La réduction directe de certains composés nitrés donne naissance à des hydrazines. Cela se conçoit facilement puisque nous avons vu que, dans ce cas, on obtient généralement des composés azoïques.

6° Les dérivés sodés de la phénylhydrazine réagissent sur les brômures alcooliques et même sur le chlorure de phényle pour donner des hydrazines secondaires dissymétriques (1).

Certains alcaloïdes sont susceptibles de donner des dérivés nitrosés, qui, par hydrogénation, donnent les hydrazines correspondantes.

Propriétés physiques. — Les hydrazines sont incolores, assez stables à l'état de liberté. Ce sont, en général, des liquides huileux ou des solides à point de fusion situé très-bas. Elles sont peu ou pas solubles dans l'eau, mais toujours solubles dans l'alcool et le sulfure de carbone.

Propriétés chimiques. — Au point de vue chimique, elles offrent de très grandes ressemblances avec les amines.

1° *Action des réducteurs.* Elles sont très stables vis-à-vis des agents de réduction, cependant les réducteurs puissants les scindent en deux molécules d'amines pour les dérivés hydraziniques bisubstitués symétriques, et en ammoniaque et amines, pour les composés dérivés des diazoïques.

2° *Action des oxydants.* Les hydrazines sont très facilement oxydables, même par l'oxygène à froid. Elles réduisent toutes la liqueur de Fehling. Les amines primaires opèrent la réduction à froid, les amines secondaires à chaud.

(1) Philips, *Ber.*, t. XX, p. 2485.

Elles peuvent facilement, par une oxydation ménagée, retourner au type diazoïque, azoïque ou azoxique, suivant l'hydrazine considérée et l'énergie de l'oxydation.

Les hydrazines de la série aromatique sont monacides et donnent des sels bien cristallisés avec une molécule d'acide.

Action de l'iode. L'iode réagit sur la phénylhydrazine, d'après M. E. Fischer, en donnant de la diazobenzolimide, si l'on opère avec un excès de phénylhydrazine ; si, au contraire, on opère en présence d'un excès d'iode, il se forme, suivant E. Meyer (1), de l'iodure de phényle. La réaction peut servir pour l'analyse quantitative

1° $2C^6H^5-AzH-AzH^2+2I^2=3HI+C^6H^5AzH^3I+C^6H^5Az^3$
2° $C^6H^5-AzH-AzH^2+2I^2=3HI+Az^2+C^6H^5I.$

Action des iodures ou bromures alcooliques. L'action des iodures ou bromures alcooliques se passe, avec les hydrazines primaires, en deux phases. Dans la première, on obtient un dérivé de substitution, dérivé qui donne une phénylhydrazine secondaire, identique à celle que l'on obtient avec la nitrosoamine correspondante. Ainsi, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, on obtient l'éthylphénylhydrazine dissymétrique, identique au produit que l'on obtient en réduisant par l'hydrogène naissant l'éthylnitrosophénylamine.

En d'autres termes, le résidu alcoolique s'est substitué à l'hydrogène de l'azote contigu au noyau aromatique.

Si l'on poursuit l'action de l'iodure alcoolique sur l'hydrazine secondaire ainsi formée, il se forme par simple addition

(1) E. MEYER J. *fur prakt. Ch.* t. XXXVI p. 115.

d'une molécule de réactif l'iodure d'un azonium tertiaire, par exemple la phénylhydrazine donne naissance aux deux corps suivants

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ C^6H^5 - Az - AzH^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ C^6H^5 - Az - AzH^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C^2H^5 \qquad I \end{array}$$

Les brômures alcooliques réagissent de même.

Acide nitreux. L'acide nitreux réagit sur les hydrazines primaires, en donnant des dérivés nitrosés

$$C^6H^5AzH - AzH^2 + AzO^2H = H^2O + C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup AzO \\ \diagdown AzH^2 \end{array}$$

Dans les mêmes conditions les hydrazines secondaires perdent le groupe AzH^2, à l'état d'eau et de protoxyde d'azote ou d'azote, et donnent une amine secondaire nitrosée. Ainsi la diphénylhydrazine dissymétrique donne la nitrosodiphénylamine

$$(C^6H^5)^2-Az-AzH^2+4AzOH=(C^6H^5)^2Az-AzO+3H^2O+4Az$$

Les hydrazines *symétriques* secondaires donnent des composés plus riches en azote et qui ne sont plus stables (1). Ainsi M. Baeyer a obtenu un dérivé dinitrosé correspondant à la diphénylhydrazine symétrique. Ce composé, qui se détruit

(1) Baeyer, *Ber.*, 2, p.683.

au-dessous de — 10°, aurait pour formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \underset{\underset{AzO}{|}}{Az} - \underset{\underset{AzO}{|}}{Az} - C^6H^5 \end{array}$$

Action du cyanogène. Le cyanogène réagit en solution aqueuse sur la phénylhydrazine, en donnant un composé dont la formule est $C^6H^8Az^2\,(CAz)^2$, comme l'a trouvé M. Fischer et, après lui, M. Bladin.

Si l'on fait réagir le cyanogène sur une solution alcoolique de phénylhydrazine, la réaction est tout autre, et l'on obtient un corps désigné par M. A. Senf (1) sous le nom de cyanophénylhydrazine, et dont on peut représenter la constitution par le schéma suivant

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az^2H^2 - C = AzH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - Az^2H^2 - C = AzH \end{array}$$

Ici, une molécule de cyanogène a réagi sur deux molécules de phénylhydrazine en les réunissant.

Action des cyanates. Les cyanates se combinent avec les hydrazines primaires et secondaires dissymétriques pour donner naissance à des urées hydraziniques. Ainsi l'isocyanate d'éthyle réagit à froid sur la phénylhydrazine en solution éthérée pour donner l'éthylphénylhydrazine-urée

$$CO \begin{array}{l} \diagup AzH - AzH - C^6H^5 \\ \diagdown AzH - C^2H^5 \end{array}$$

(1) A. Senf, *J. für prakt. Chem.* t. XXXV, p. 513-541.

Action du sulfure de carbone. Les hydrazines primaires et secondaires dissymétriques se combinent directement avec le sulfure de carbone en donnant des dérivés sulfocarbonés fonctionnant comme acides vis-à-vis d'une seconde molécule d'hydrazine (1). Ainsi, la phénylhydrazine, dans ces conditions, donne le phénylthiocarbazinate de phénylhydrazine

$$C^6H^5 - AzH - AzH - CS - S - Az^2 - H^4 - C^6H^5$$

Action des chlorures d'acides. Les chlorures d'acides réagissent sur les hydrazines primaires en donnant un dérivé mono ou bisubstitué (1). Les hydrazines secondaires se conduisent de même. On peut encore, au lieu des chlorures d'acides, employer les anhydrides, les éthers, les amides, ou, plus simplement, les acides eux-mêmes. Par exemple, l'acide formique réagit sur la phénylhydrazine pour donner le corps suivant $C^6H^5 - AzH - AzH - COH$. Ce composé, oxydé par l'oxyde de mercure, donne un diazoïque combiné avec une molécule d'anhydride acide, en un mot, une espèce d'amide diazoïque

$$C^6H^5 - AzH - AzH - COH + Hg^2O = C^6H^5Az = Az - COH$$

Ces composés détonent et sont saponifiés facilement par l'acide chlorhydrique chaud et étendu.

Action des aldéhydes. Les aldéhydes et les acétones réagissent sur les hydrazines primaires pour donner naissance, avec élimination d'eau, à un produit de condensation. Ainsi l'aldéhyde éthylique réagissant sur la phénylhydrazine donne

(1) Fischer, *Liebig's Annal*, 190, p. 114.

naissance à de l'éthylidène-phénylhydrazine et de l'eau

$$C^6H^5 - AzH - AzH^2 + CH^3 - CHO = C^6H^5 - AzH - Az = CH - CH^3 + H^2O.$$

Cette réaction est générale et précieuse pour caractériser une aldéhyde ou une acétone. Les produits formés sont presque toujours cristallisés.

Les aldéhydes réagissent sur les hydrazines secondaires symétriques en donnant un produit de condensation formé par l'action d'une molécule d'hydrazine sur une molécule d'aldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. Ainsi l'aldéhyde benzoïque réagit sur la diphénylhydrazine symétrique en donnant naissance à la réaction suivante

$$C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5 + C^6H^5CHO = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + H^2O$$

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Ces corps ont reçu de MM. Hans Cornélius et Benno Homolka le nom d'hydrazoïnes (1). Ces composés, dissous dans l'acide sulfurique, donnent des dérivés sulfonés qui teignent très bien, en bain neutre, les fibres animales. Les nuances obtenues sont jaune, jaune rouge, brun rouge, jusqu'au rouge bordeaux.

La phénylhydrazine se combine d'après M. Fischer (2), à toutes les matières sucrées qui réduisent la liqueur de Fehling. A froid elle donne des combinaisons analogues à

(1) Cornelius et Homolka *Ber.*, t. XIX, (1886), p. 2239.
(2) Fischer, *Ber.*, t. 17, p. 579 et t. 20, p. 821.

celles des aldéhydes, ainsi la galactose donne la galactose-phénylhydrazine

$$C^6H^{12}O^6 + Az^2H^3 - C^6H^5 = H^2O + C^6H^{12}O^5 - Az^2H - C^6H^5$$

Si l'on chauffe au contraire en employant deux molécules de phénylhydrazine la réaction est plus complexe, il se forme de l'eau, de l'hydrogène et une combinaison de sucre avec deux molécules de phénylhydrazine et il y a élimination de deux molécules d'eau ; ainsi la dextrose donne la réaction suivante

$$C^6H^{12}O^6 + 2Az^2H^3C^6H^5 =$$

$$2H^2O + H^2 + CH^2OH(CHOH)^3-C\begin{cases} \diagup CH = Az - AzH - C^6H^5 \\ \diagdown\!\diagdown Az - AzH - C^6H^5 \end{cases}$$

L'hydrogène ne se dégage pas mais se fixe sur une portion de la phénylhydrazine en donnant de l'aniline.

M. Fischer désigne sous le nom d'*hydrazones* les premières combinaisons et sous le nom d'*azones* ou d'*osazones* les secondes. Ainsi le produit fourni par la première réaction serait la galactosehydrazone, celui engendré dans la seconde serait la dextrosazone ou phényldextrosazone.

Action des anhydrides des acides bibasiques. Les anhydrides des acides bibasiques réagissent sur les hydrazines primaires ou secondaires dissymétriques, en éliminant une molécule d'eau et en donnant naissance à un composé de la formule suivante

$$R\begin{cases} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{cases}Az - AzH - R'$$

Ainsi la phénylhydrazine (1), réagissant sur l'anhydride phtalique, donne lieu à la réaction suivante

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\ \diagup\ \diagdown\\ \\ \diagdown\ \diagup\\ CO\end{matrix}O + C^6H^5Az^2H^3 = H^2O + C^6H^4\begin{matrix}CO\\ \diagup\ \diagdown\\ \\ \diagdown\ \diagup\\ CO\end{matrix}Az—AzH\quad C^6H^5$$

Il est possible que le composé formé soit dissymétrique et réponde à la formule

$$\begin{matrix} & C = Az — AzH — C^6H^5 & \\ C^6H^4 & & O \\ & C = O & \end{matrix}$$

On sait, en effet, que le chlorure de phtalyle, de même que celui dérivé de l'acide succinique (2), est dissymétrique, au moins en grande partie.

Transformations isomériques des hydrazines secondaires symétriques et de leurs dérivés. — Les hydrazines mises en contact avec les acides subissent très rapidement une transformation isomérique qui en fait des diamines para. Ainsi la diphénylhydrazine symétrique, mise en contact avec l'acide sulfurique, se transforme en diphényldiamine

$$C^6H^5—AzH—AzH—C^6H^5 = AzH^2 — C^6H^4 — C^6H^4 — AzH^2$$

Il en est de même de tous les homologues de ces composés. On obtient ainsi les tolidines, les anisidines et leurs dérivés. Cette réaction est extrêmement importante. Elle est, en effet,

(1) B. Hötte, *J. für prakt. chem.* t. XXXV, p. 265-298.
(2) V. Auger, *Bullet.* 1887, p. 345.

la base principale de la fabrication des couleurs disazoïques dites « couleurs pour coton ».

Réactions. — Les hydrazines primaires et les hydrazines secondaires dissymétriques réagissent comme nous l'avons vu sur tous les corps à fonction aldéhydique ou acétonique pour donner, par déshydratation, un dérivé hydrazinique de la forme

$$R - AzH - Az = R''.$$

Dans certains cas, avec des corps à fonction biacétonique, ou acétone acide, on obtient des dérivés à chaîne fermée dont les plus importants sont les dérivés pyrazoliques (appelés improprement quinizines), et dont nous parlerons plus loin.

Les hydrazines réagissent sur les chlorures acides, sur les anhydrides, sur les éthers, sur les amides et plus simplement sur les acides eux-mêmes, en donnant des hydrazides.

Les hydrazines dissoutes dans l'acide sulfurique, puis traitées par les oxydants Fe^2Cl^6, AzO^2H, K^2CrO^4, donnent des colorations intenses, variant depuis le rouge jusqu'au bleu violet.

Ce que nous venons de dire des composés monohydraziniques peut s'appliquer aux composés bihydraziniques. Ainsi, en réduisant par le sulfure de sodium ou par le chlorure stanneux le chlorure de diazobenzidine, on obtient le chlorhydrate de diphénylènedihydrazine.

Ce composé donne, comme les monohydrazines, des urées composées, des dérivés nitrosés. Il se combine de même avec l'acétone, mais chacune de ses combinaisons exige deux molécules du corps réagissant, lorsque les monohydrazines n'en emploient qu'une.

HYDRAZINES GRASSES

Les hydrazines grasses ne diffèrent des hydrazines aromatiques que par quelques-uns de leurs modes de formation et quelques légères différences dans leurs propriétés.

Préparation. — On les obtient en partant des urées composées qu'on traite par l'acide nitreux ou par le nitrite de potasse et l'acide sulfurique. On obtient, dans ce cas, une nitrosourée qui, traitée par le zinc et l'acide acétique, est transformée en une hydrazineurée. Enfin cette dernière, décomposée par les acides, se scinde en acide carbonique, amine et hydrazine. Voici par exemple la préparation de l'éthylhydrazine $C^2H^5 - AzH - AzH^2$.

On peut partir de la diéthylurée qui, traitée par l'acide nitreux, donne un dérivé mononitrosé

$$CO\begin{cases} AzH - C^2H^5 \\ AzH - C^2H^5 \end{cases} + AzO^2H = H^2O + CO\begin{cases} Az(AzO) - C^2H^5 \\ AzH - C^2H^5 \end{cases}$$

Les agents hydrogénants convertissent celui-ci en éthylhydrazine-éthylurée

$$CO\begin{cases} Az(AzO) - C^2H^5 \\ AzH - C^2H^5 \end{cases} + 2\,H^2 = H^2O + CO\begin{cases} Az(AzH^2) - C^2H^5 \\ AzH - C^2H^5 \end{cases}$$

et cette dernière, sous l'influence d'une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique concentré, engendre le chlorhydrate d'éthylhydrazine

$$\begin{array}{l} \quad AzH^2 \\ \quad | \\ \quad Az - C^2H^5 \\ CO \qquad\qquad + H^2O + 2HCl = \\ \quad AzH - C^2H^5 \end{array}$$

$$CO^2 + C^2H^5Az^2H^4Cl + C^2H^5AzH^2HCl$$

On voit que ce procédé ne peut donner que des hydrazines primaires. Il est applicable aux dérivés aromatiques ; avec une urée diphénylée, on obtiendrait de la phénylhydrazine et de l'aniline.

On peut les préparer par le procédé indiqué pour les hydrazines aromatiques.

M. Curtius (1) a obtenu l'hydrazine en décomposant par l'acide sulfurique dilué le produit de l'action de la potasse concentrée et chaude sur l'éther diazoacétique (voir plus haut *composés diazoïques gras*). Le sulfate d'hydrazine obtenu dans cette réaction, traité par la potasse, donne la diamide $AzH^2 - AzH^2$. C'est un gaz d'odeur spéciale rappelant un peu l'ammoniaque.

Il réduit énergiquement à froid le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Le sulfate, chauffé à feu nu, détone en mettant en liberté du soufre.

Propriétés. — Ce qui distingue surtout les hydrazines grasses des hydrazines aromatiques, c'est qu'elles sont toutes très solubles dans l'eau et fortement basiques. Les hydrazines

(1) Curtius, *Ber.* t. XX, p. 1632.



aromatiques, comme nous l'avons vu, sont presque insolubles dans l'eau, et pour ainsi dire neutres.

La formation des tétrazones, l'instabilité de ces produits, les combinaisons avec les bromures ou iodures alcooliques, les propriétés réductrices, etc... sont communes aux deux classes.

Tétrazones

Les tétrazones sont des composés tétrazotés, résultant de l'oxydation ménagée des hydrazines secondaires dissymétriques. Les réactions sont les mêmes, que le composé soit gras ou aromatique.

Constitution. — Leur constitution est nettement indiquée par leur mode de formation. Ainsi la phénylméthylhydrazine donne de la diphényldiméthyltétrazone symétrique,

$$2\begin{matrix}C^6H^5 \\ \diagdown \\ \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ Az - AzH^2 \\ \end{matrix}\!\!\!\!\begin{matrix} \\ \\ \diagup \\ CH^3\end{matrix} + O^2 = 2H^2O + \begin{matrix}C^6H^5 \\ \diagdown \\ Az \\ \diagup \\ CH^3\end{matrix} - Az = Az - \begin{matrix}C^6H^5 \\ \diagup \\ Az \\ \diagdown \\ CH^3\end{matrix}$$

Préparation des tétrazones. — On oxyde les hydrazines secondaires en solution chloroformique, éthérée ou aqueuse, au moyen de l'oxyde de mercure, ou encore en solution aqueuse avec le perchlorure de fer.

Propriétés. — Les tétrazones aromatiques sont indifférentes, les tétrazones grasses sont très basiques. Ce sont des corps peu stables, qui, sous l'influence des acides chlorhydrique et sulfurique, sont décomposés en azote et en bases génératrices de l'hydrazine. Ainsi la méthylphénylhydrazine transformée

en tétrazone donnera, par l'action de l'acide chlorhydrique chaud, de l'azote et le sel de méthylaniline correspondant à l'acide employé.

Ils paraissent susceptibles de donner des combinaisons avec l'iode; ainsi la diméthydiphényltétrazone se combine avec l'iode en solution chloroformique, en donnant un corps qui, à l'état de siccité, détone spontanément.

Ils peuvent donner des chloroplatinates et des chloromercurates.

Chauffés avec l'acide chlorhydrique, ils laissent dégager la moitié de leur azote à l'état libre, et donnent naissance, en même temps, à une molécule d'amine primaire, un des résidus alcooliques (le moins riche en carbone) s'oxydant en passant à l'état d'aldéhyde.

Ainsi la méthylphényltétrazone donne par dédoublement

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \\ \quad\diagdown \\ \quad\; Az - Az = Az - \\ \quad\diagup \\ CH^3 \end{array}\begin{array}{c} C^6H^4 \\ \diagup \\ Az + H^2O = \\ \diagdown \\ CH^3 \end{array}\begin{array}{c} C^6H^4 \\ \diagdown \\ AzH \\ \diagup \\ CH^3 \end{array} + C^6H^5AzH^2 + CH^2O + Az^2$$

Dans certains cas, ils pourraient donner par dédoublement, au contact de l'eau, des dérivés azoïques mixtes. Au moins, MM. Fischer et Ehrhardt (1) ont-ils obtenu, en distillant la diéthyldiphényltétrazone avec la vapeur, le benzolazoéthane

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ \quad\diagdown \\ \quad\; Az - Az = Az - \\ \quad\diagup \\ C^2H^5 \end{array}\begin{array}{c} C^6H^5 \\ \diagup \\ Az \\ \diagdown \\ C^2H^5 \end{array} = 2C^6H^5 - Az = Az - C^2H^5.$$

(1) Fischer et Ehrhardt, *Liebig's Annal.* 199, p. 325.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

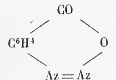
SUR

LES DÉRIVÉS AZOÏQUES A CHAINE OUVERTE

Nous venons de passer en revue les composés azoïques à chaîne ouverte, c'est-à-dire ceux dans lesquels les deux atomes d'azote ne sont pas réunis par un corps bivalent. Nous allons donner maintenant quelques vues générales sur ces composés, avant de passer à l'étude des diazoïques à chaîne fermée. Dans tous les dérivés azoïques, diazoïques, azoxiques et hydraziniques que nous avons considérés, nous avons surtout parlé des dérivés des carbures, mais les généralités que nous avons énoncées peuvent aussi bien s'appliquer aux dérivés carboxylés, sulfonés, hydroxylés, nitrés, amidés, etc... de ceux-ci. Chaque groupe amènera avec lui une modification dans les propriétés générales, mais les propriétés fondamentales seront les mêmes.

Ainsi l'introduction d'un groupe carboxylique ou d'un groupe sulfoné rend les diazoïques et les azoïques plus solubles, surtout dans les alcalis, et, au point de vue technique, ces faits sont d'une haute importance à connaître pour permettre de solubiliser telle ou telle couleur.

Au point de vue théorique, leur importance est moins grande. Cependant les dérivés sulfonés et carboxylés des diazoïques n'existent, à l'état de liberté, que sous forme d'anhydrides, l'oxhydrile diazoïque s'unissant avec la fonction acide pour éliminer de l'eau. Ainsi, l'acide amidobenzoïque, diazoté dans des conditions convenables, donne l'anhydride



Il en est de même des dérivés nitrés de cet acide qui, diazotés, sont plus stables que cet acide lui-même. Dans les mêmes conditions, les dérivés sulfonés donnent des corps analogues. Ainsi, la phénylamineparasulfonée donne la sulfonediazide

$$C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\SO^3H\end{cases} + AzO^2H = C^6H^4\begin{cases}Az - Az\\SO^3\end{cases} + 2\,H^2O$$

Ces corps ne sont pas susceptibles de donner des bases avec les sels, mais se comportent, à tout autre point de vue, comme de véritables diazoïques.

On peut remarquer une relation assez constante entre les points de fusion des dérivés nitrés, des dérivés azoïques des hydrazines, des dérivés azoxiques et des dérivés amidés.

Voici l'échelle croissante du point de fusion de ces composés.

1° Dérivés amidés ;

2° Dérivés nitrés ;

3° Dérivés hydraziniques ;

4° Dérivés azoxiques ;

5° Dérivés azoïques ;

6° Bases diphénylées, correspondant aux hydrazines.

Il faut cependant excepter l'hydrazobenzol.

On a pu remarquer, dans le cours de cette exposition, que certaines formules n'étaient pas établies encore avec certitude. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, surtout lorsqu'il s'agit de composés diazoïques à type non saturé (diazoïques, azoïques). On sait, en effet, avec quelle facilité les carbures acétyléniques donnent lieu à des transformations moléculaires. Il n'est pas impossible d'admettre que certains de ces composés subissent des migrations de cette sorte, et il se peut que ce soit dans des réactions de ce genre que l'on doive chercher l'explication des faits observés dans l'étude des diazomidés primaires et dans la constitution des azimides.

DÉRIVÉS AZOÏQUES
A CHAINE FERMÉE

Les dérivés qui appartiennent à cette classe ne forment point un groupe naturel. Ils n'ont, en effet, qu'un caractère commun, c'est que les deux atomes d'azote sont reliés à un même corps bivalent.

Je crois, malgré l'incertitude qui règne sur quelques-uns d'entre eux, devoir retracer brièvement l'histoire de chacun des types fondamentaux qui se rattachent à cette classe.

Je décrirai donc successivement :

1° Les dérivés pyrazoliques ;

2° Les indazols ;

3° Les pyridazines ;

4° Les phénazines, auxquelles nous rattacherons les pyrazines qu'il vaut mieux désigner sous le nom d'aldines.

DÉRIVÉS PYRAZOLIQUES

(Quinizines.)

Les dérivés du pyrazol ont été trouvés et étudiés par M. Ludwig Knorr, mais jusqu'ici on n'a pas isolé le pyrazol lui-même.

Ce composé hypothétique aurait pour formule

AzH
Az CH
CH CH

Pyrazol.

Az
HAz CH
CH CH

Isomère qu'on devrait appeler isopyrazol

et aurait un isomère auquel se rattache la classe aujourd'hui très importante des antipyrines.

M. Knorr (1), en faisant réagir sur l'éther acétacétique la phénylhydrazine, obtint un corps qu'il croyait renfermer un noyau analogue au noyau quinoléïque, et qu'il désignait sous le nom de quinizine.

Le composé obtenu dans la réaction précédente était la méthyloxyquinizine dont la constitution était représentée par le schéma suivant

CH AzH — AzH^2
CH C $COOC^2H^5$
CH
CH CH $=2H^2O+$
OH — C
CH^3

CH Az AzH
CH C
C(OC^2H^5)
CH CH
C
CH C
CH^3

Ce n'est qu'après avoir préparé un grand nombre de dérivés pyrazoliques que M. Knorr reconnut son erreur. Il attribua

(1) Knorr, *Ber.*, 1883, t. XVI, p. 2597 et 1884, t. XVII, p. 546 et 2032.

alors au produit obtenu dans la même réaction la formule

$$\begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ HAz \diagup^{1} \diagdown CO \\ |_2 \quad\quad |_5 \\ CH^3 - C^{3} = ^{4}CH \end{array}$$

Ce serait la 1 phényl-3 méthyl-5 pyrazolone. Cette formule semble définitive. Elle s'appuie, en effet, sur une élégante synthèse de l'antipyrine faite au moyen de la méthylphénylhydrazine symétrique et de l'éther acétacétique

$$\begin{array}{l} \quad\quad AzHC^6H^5 \\ CH^3 - AzH \quad\quad COOC^2H^5 \\ \quad OH \\ CH^3 - C = CH \end{array} = H^2O + C^2H^5OH + \begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ CH^3 - Az \diagup^{1} \diagdown CO \\ |_2 \quad\quad |_4 \\ CH^3 - C^{2} = ^{5}CH \end{array}$$

L'antipyrine devient, dans ces conditions, la 1 phényl-2.3 diméthyl-5 pyrazolone, et nous voyons qu'elle dérive du type primitif en ce qu'on peut la considérer comme une acétone dérivée d'un hydrure de pyrazol

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ Az \\ HAz \diagup \diagdown CO \\ | \quad\quad | \\ CH = CH \end{array}$$

Préparation. — La préparation de la méthyloxyquinizine

au moyen de l'éther acétacétique et de la phénylhydrazine se fait en deux phases. Dans la première, il y a simplement combinaison de la phénylhydrazine avec l'éther acétacétique à froid; dans la seconde, l'ébullition prolongée avec l'eau amène la séparation d'alcool et la formation du produit. Il est facile d'obtenir avec ce dernier l'antipyrine. Pour cela, le composé est traité par l'iodure de méthyle, avec l'alcool méthylique, en tube scellé, à 100°. Le produit de la réaction est décoloré par l'acide sulfureux, l'alcool méthylique est enlevé par distillation, et la diméthyloxyquinizine séparée par une solution concentrée de soude. On la purifie par cristallisation.

On conçoit aisément qu'on puisse obtenir un nombre très considérable de quinizines. Il suffit, en effet, de remplacer la phénylhydrazine par un de ces homologues. On peut encore, au lieu d'éther acétacétique, employer un de ses dérivés, obtenu en faisant réagir, sur le dérivé sodé de celui-ci, un iodure alcoolique. On peut enfin, dans la dernière opération, remplacer l'iodure de méthyle par un autre iodure alcoolique. Voici quelques-uns de ces dérivés, avec leur point de fusion :

	Points de fusion
Antipyrine	116°
O. Toluolméthylquinizine	183°
O. Toluolméthyloxyquinizine . . .	97°
P. Toluolmétyhyloxyquinizine . .	140°
P. Toluoldiméthylquinizine . . .	137°
α. Naphtolméthyloxyquinizine . .	190°
β. Naphtolméthyloxyquinizine . .	190°
β. Naphtoldiméthyloxyquinizine . .	129°

Toutes les diacétones β, c'est-à-dire celles dans lesquelles les deux groupes carbonyles sont séparés par un atome de

carbone, paraissent pouvoir donner, par condensation avec la phénylhydrazine, des dérivés pyrazoliques. Ainsi, le dibenzoylméthane donne, dans ces conditions, le 1.3.5. triphénylpyrazol.

$$\begin{matrix} & AzHC^6H^5 & & & C^6H^5 \\ & / & & & | \\ AzH^2 & & COC^6H^5 = 2H^2O + & Az_{(2)} & Az_{(1)} \quad C_{(5)}-CH^3 \\ & & | & \| & \| \\ C^6H^5 - CO - CH^2 & & & C^6H^5 - C_{(3)} & ——— \; CH_{(4)} \end{matrix}$$

Ces composés, hydrogénés modérément par le sodium en solution alcoolique, se transforment en pyrazolines, par fixation de H^2. Ainsi le dérivé précédent donne la 1.3.5. triphénylpyrazoline.

$$\begin{matrix} & Az\ C^6H^5 & \\ / & & \backslash \\ Az & & CH \\ \| & & | \\ C^6H^5C & ——— & CH^2 \end{matrix}$$

La plupart de ces composés peuvent subir une hydrogénation plus prononcée en donnant alors des dérivés de la pyrazine. Ainsi le triphénylméthylpyrazol traité par l'iodure de méthyle, puis hydrogéné par le sodium en solution alcoolique, donne la 1.3.5.triphényl2méthylpyrazine

$$\begin{matrix} & AzC^6H^5 & \\ CH^3Az & & CHC^6H^5 \\ | & & | \\ C^6H^5CH & ——— & CH^2 \end{matrix}$$

Les acétones possédant, au voisinage du groupe carbonyle, un groupe éthylénique, peuvent donner des dérivés pyrazoliques par condensation avec la phénylhydrazine. Ainsi la benzilidèneacétophénone donne, dans ces conditions, la 1.3.5. triphénylpyrazoline ; et l'aldéhyde cinnamique, dans ces conditions, donne la 1.5. diphénylpyrazoline.

Les acides acétones β se conduisent comme les diacétones β, seulement ils engendrent des pyrazolones.

Réactions des pyrazolones. — Ces composés paraissent avoir pour réaction commune de donner une coloration rouge sang extrêmement intense avec le perchlorure de fer, et une coloration vert bleu avec l'acide nitreux.

Ils donnent facilement des combinaisons d'additions avec le chloral, la paraldéhyde, etc...

Sous l'influence des oxydants, tels que les acides nitriques et nitreux, ces composés doublent facilement leur molécule.

INDAZOLS ET ISINDAZOLS

(*Quinazols*)

Ces corps, découverts par MM. Em. Fischer et J. Tafel, correspondent à l'indol

CH AzH
CH C CH
HC C CH
CH

Indol.

CH AzH
CH C Az
CH C CH
CH

Isindazol (1).

(1) Les formules nous montrent qu'il y a eu interversion dans les noms de ces composés.

CH Az
CH C AzH
CH C CH
CH

Indazol

Nous voyons que l'isindazol ne serait qu'un pyrazol attaché à une chaîne aromatique. Nous aurions donc pu rattacher les corps de cette classe aux pyrazols.

Il y a en effet entre le pyrazol et l'izindazol la même différence qu'entre la pyridine et la quinoléine.

CH CH
CH C CH
CH C CH
CH Az

Quinoléine

CH
CH CH
CH CH
Az

Pyridine

AzH
CH CH
CH CH

Pyrazol.

CH AzH
CH C CH
CH C CH
CH

Isindazol.

Mais il ne faut point perdre de vue que les quinizines sont des dérivés isopyrazoliques, et, en outre, comme les modes

de préparation et les propriétés sont différentes, nous avons cru devoir en faire un chapitre à part.

Préparation. — On obtient, ou plutôt on peut obtenir les indazols en faisant une réaction intramoléculaire dans les hydrazines primaires ou secondaires symétriques qui contiennent, en ortho, un groupe carboxylé ou capable de se conduire comme tel.

Si l'hydrazine est dissymétrique, on obtient un dérivé de l'isindazol. Ainsi l'acide orthohydrazinecinnamique s'oxyde au contact de l'air, même en présence d'amalgame de sodium, et donne naissance à l'acide indazolacétique. On suppose qu'il se forme, dans cette réaction, un produit intermédiaire, l'acide orthohydrazinehydroxycinnamique.

CH HC = CH — CO^2H
CH
AzH^2
CH C — AzH
CH

Acide orthohydrazinecinnamique.

CH C — CH^2 — CO^2H
CH O
O H
H AzH^2
CH C — AzH
CH

Acide orthohydrazinehydroxicinnamique.

CH C — CH^2 — CO^2H
CH C
AzH
CH
CH Az

Acide indazolacétique.

Cet acide perd facilement de l'acide carbonique et donne le méthylindazol.

Si l'on opère avec l'acétylphényléthylhydrazine dissymétrique, on obtient le méthyléthylisindazol

On comprend combien leur nombre peut être considérable, suivant les corps mis en œuvre.

Ce sont des composés basiques qui ne s'oxydent plus comme les hydrazines et qui sont même plus stables, au point de vue de l'oxydation, que l'indol et ses dérivés.

PYRIDAZINES

De même qu'au pyrol correspond le pyrazol, de même à la pyridine correspond la pyridazine.

Pyrrol

Pyrazol

```
        CH                    CH
  CH ⁄     ╲ CH          CH ⁄     ╲ CH
     |       ‖              ‖       |
  CH ╲     ⁄ CH          CH ╲     ⁄ Az
        Az                    Az
```

Pyridine. Pyridazine.

Ce corps n'a pas encore été isolé, mais on connaît un certain nombre de ses dérivés.

Leur étude est due à M. Knorr.

On les obtient en faisant réagir les hydrazines sur les acétones doubles ou les acétones acides, en position γ (on désigne par acétones en position celles dont les deux groupes carbonyles sont séparés par deux atomes de carbone).

Ainsi le diacétylsuccinate d'éthyle, en se combinant avec la phénylhydrazine, donne un dérivé pyridazinique

```
  C⁶H⁵                                                AzC⁶H⁵
   |                                                    1
  AzH        HOC — CH³                         AzH ⁄        ╲ C — CH³
 ⁄             ╲╲                                 |2       6‖
AzH²            C — CO²C²H⁵  =  2H²O +            |          |
      OH      ⁄                                   |3       5|
CH³ — C = C                                 CH³C ╲    4   ⁄ C — CO²C²H⁵
          |                                              C — CO²C²H⁵
       CO²C²H⁵
```

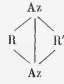
1, phényl. 3, 6, diméthyl. 4, 5, pyridazinedicarbonate d'éthyle.

PHÉNAZINES

(ou plus simplement Azines)

La plupart des composés dont nous allons maintenant parler ont une constitution dont la découverte est toute récente et quelques-uns d'entre eux n'ont même point encore de formule établie avec certitude.

Ils appartiennent tous au type azophénylène ou phénazine

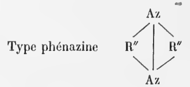


Si l'un des deux radicaux est dérivé de la benzine, l'autre l'étant de la naphtaline, on a la naphtophénazine.

Si les deux radicaux sont dérivés de la naphtaline, on a alors la naphtazine dont on connaît deux isomères, l'αβnaphtazine et la ββnaphtazine.

Nous avons enfin les safranines et les eurhodines qui aujourd'hui doivent, suivant toute vraisemblance, être rattachées à cette classe. Nous réunirons à ces composés les pyrazines ou aldines : ce sont en effet des dérivés du type azophénylène, mais dont les deux radicaux bivalents liés aux azotes, appartiennent à la série grasse.

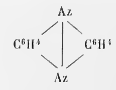
AZOPHÉNYLÈNE



L'azophénylène est connu depuis longtemps ; il a été découvert par M. Rasenach (1) dans la distillation sèche d'un mélange de chaux et d'azobenzoate de chaux. Ce corps, d'obtention difficile, a été tout récemment retrouvé en petite quantité par M. A. Bernthsen (2), dans l'action de la chaleur rouge sur l'aniline

$$2C^6H^5AzH^2 = C^6H^4 - Az^2 - C^6H^4 + 3H^2.$$

La constitution de l'azophénylène est établie par ce fait que l'hydrogénation le transforme en un isomère de l'hydrazobenzol, indiquant par là une disposition spéciale des atomes d'azote. La formule adoptée aujourd'hui est la suivante



Elle permet de se rendre compte de toutes les réactions de ce corps.

M. V. Merz (3) a donné pour l'obtention des dérivés de ce corps un procédé qui paraît susceptible de se généraliser.

C'est l'action de la pyrocatéchine, à la température de 200 à

(1) Rasenach, *Ber.*, t. V, p. 367.
(2) A. Bernthsen, *Ber.*, t. XIX, p. 725.
(3) Merz, *Ber.*, t. XIX, p. 725.

220°, sur une orthodiamine aromatique. Il a obtenu, par cette méthode, en faisant réagir la pyrocatéchine sur l'ocrésylène diamine, la méthylphénazine

Az

C^6H^4 | $C^6H^3 - CH^3$

Az

M. Ris (1) a obtenu, par la même méthode, avec la pyrocatéchine et l'orthophénylènediamine, la phénazine elle-même.

Un procédé à peu près analogue a servi à préparer l'αβnaphtazine. C'est ainsi qu'on l'a obtenue en faisant réagir la naphtoquinone sur l'orthonaphylènediamine. Ce corps est identique à la naphtase de Laurent (2) obtenue dans la distillation de la nitronaphtaline avec de la chaux. Il a pour formule de constitution

Az

Az

α, β, naphtazine

(1) Ris, *Ber.* t. XIX, p. 2206.
(2) O. N. Witt, *Ber.* t. XIX, p. 2791.

On a de même réussi à préparer la rétazine avec la rétine quinone et l'orthophénylènediamine, et l'indazine avec la même quinone et l'isatine.

M. Wit (1) a trouvé un mode général de préparation de ces composés.

Il consiste à décomposer par l'ébullition avec les acides étendus les matières colorantes azoïques produites au moyen des bases secondaires dérivées de la βnaphtylamine. Il se forme, dans ces conditions, une azine correspondant à la base secondaire employée, et l'amine qui, diazotée, avait donné naissance à la formation de la couleur azoïque.

Ainsi la matière colorante formée par l'action de l'acide diazobenzolmonosulfonique sur la phénylnaphtylamine se décompose quantitativement en acide sulfanilique et naphtophénazine

$$\underset{\displaystyle C^6H^4}{\overset{SO^3H}{|}} - Az = Az - C^{10}H^7AzH - C^6H^5 = C^6H^4\begin{cases}SO^3H \\ AzH^2\end{cases} + C^{10}H^6Az^2C^6H^4$$

Il n'est pas encore possible, à l'heure actuelle, de faire des généralités sur cette classe. Nous nous sommes donc contenté de signaler les modes de préparation des corps qui la composent.

A cette classe se rattachent les safranines que les travaux de MM. O. N. Witt et Nietzky ont surtout contribué à faire

(1) O. N. Witt, *Ber.*, t. XIX, p. 2791 et t. XIX, p. 571.

considérer comme des dérivés dissymétriques d'une base hypothétique le phénylphénazonium non encore isolé (1), mais dont on connait des dérivés. Ainsi, en faisant réagir les orthodiamines sur les orthodiacétones, on obtient des corps de cette constitution.

Par exemple, la phénanthrènequinone, réagissant sur la phénylorthonaphtylènediamine, donne l'hydrate de phénylnaphtophénanthrazonium :

Az

Az

OH

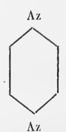
$= C^{30}H^{20}Az^{2}O^{3}$

Ce mode de génèse est très voisin de celui qui sert à l'obtention des azines, mais ici au lieu d'employer une quinone et une diamine, on emploie une quinone et une diamine substituée.

M. Hinsberg (2) considère les quinoxalines comme se rat-

(1) O. N. Witt, *Ber.*, t. XX, p. 1183.
(2) Hinsberg, *Ber.*, t. XX, p. 21. *Liebig's Ann.*, t. 237, p. 327-371.

tachant directement aux azines : elles ont, en effet, un même mode de préparation. Il propose de donner le nom de quinoxalines aux composés renfermant le noyau



à l'extrémité d'une chaine de noyaux pentagonaux ou hexagonaux, et il réserve le nom d'azine à ceux qui renferment ce même noyau au milieu d'une chaîne d'autres noyaux pentagonaux ou hexagonaux. Ainsi la plus simple des azines serait la phénazine

Az
C^6H^4 C^6H^4
Az

Il m'a paru que jusqu'ici on n'avait pas établi, dans les quinoxalines, la liaison entre les atomes d'azote, ce qui les exclut de la classe des azoïques ; aussi ai-je cru n'en pas devoir retracer l'histoire.

SAFRANINES

Cette classe de couleurs dont la première fut signalée par M. Willm (1), en 1859, n'a été que dans ces dernières années rattachée aux phénazines, et cela grâce aux travaux de MM. Bernthsen, Nietzky et surtout de M. O. N. Witt.

On les obtient aujourd'hui en oxydant un mélange d'une paradiamine aromatique et d'une amine primaire. Il y a condensation et élimination de $4H^2$. M. Nietzky, en étudiant toutes les xylidines, a montré que quelques-uncs d'entre elles ne peuvent pas donner de safranines, ce qui prouve que le noyau de l'amine primaire entre en jeu autrement que par son azote (2).

Je ne puis m'étendre longuement sur les formules de constitution proposées pour ces corps. Celle qui parait aujourd'hui la plus probable est celle proposée par M. Witt (3)

Az

AzH^2

Az — Cl

AzH^2

(1) Willm, 1859. *Bullet.* p. 204.
(2) Nietzky, *Ber.* t. XIX, p. 3163.
(3) Witt, *Ber.* t. XIX, p. 3121

M. Nietzky opte pour cette formule. Elle permet, en effet, de se rendre compte de la formation de deux isomères monosubstitués.

La diazotation d'un des dérivés amidés qu'on peut faire disparaître facilement et la présence d'un groupe fortement basique qu'on ne peut ni diazoter ni acétyler le conduisent à admettre un azote tertiaire ou quaternaire. Enfin les expériences de MM. Leo Vignon et Barbier qui ont pu, dans ces derniers temps, saisir le terme de passage entre le diazoamidé et l'azoamidé, semblent apporter des points d'appui solides à cette formule. MM. Vignon et Barbier d'abord ont commencé par fixer les conditions de la réaction relatives aux amines qui entrent en jeu. Ils ont trouvé que : 1° la paradiamine peut être substituée, à condition que la substitution soit limitée à un seul groupe AzH^2, c'est-à-dire qu'elle soit dissymétrique.

2° L'une au moins des deux molécules de monamines employées doit être primaire, la seconde peut être secondaire ou tertiaire.

En oxydant un mélange de paraphénylène diamine (2 mol.) et d'aniline (1 mol.), ils ont observé la formation d'un corps bleu, très instable, qui, sans perte de substance, se transforme en phénosafranine.

Ce composé bleu, non isolable, hydrogéné, se transforme en aniline et en une leucobase qui s'oxyde à l'air, en donnant

l'amidophénazine $C^6H^4 \begin{matrix} Az \\ | \\ Az \end{matrix} C^6H^3AzH^2$ que l'on peut, par hydrogénation, retransformer en leucoamidophénazine.

On peut donc considérer comme noyau fondamental des safranines l'amidophénazine; en effet celle-ci, oxydée en présence d'un sel d'aniline, régénère le composé bleu primitif qui se transforme spontanément en phénosafranine.

Voici comment on peut représenter ces différentes réactions

$$AzH^2 - C^6H^4AzH^2 + C^6H^5AzH^2 + C^6H^5AzH^2HCl + O^4 =$$

$$4H^2O + C^6H^4 \begin{array}{c} Az \\ \diagup | \diagdown \\ \quad | \quad \\ \diagdown | \diagup \\ Az - AzHC^6H^5 \\ Cl \end{array} C^6H^3AzH^2$$

Ici, le groupe Az — Az fonctionne tout à fait comme un composé diazoïque, donnant un composé diazoamidé qui, par transformation isomérique, engendre la safranine

$$C^6H^4 \begin{array}{c} Az \\ \diagup | \diagdown \\ \quad | \quad \\ \diagdown | \diagup \\ Az \\ | \; AzHC^6H^5 \\ Cl \end{array} C^6H^3AzH^2 \qquad C^6H^4 \begin{array}{c} Az \\ \diagup | \diagdown \\ \quad | \quad \\ \diagdown | \diagup \\ Az \\ | \; C^6H^4AzH^2 \\ Cl \end{array} C^6H^3AzH^2$$

Composé bleu. — Safranine (formule qui est, comme l'on voit, celle de M. Witt).

MM. Barbier et Vignon (1) ont constaté qu'en faisant réagir le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline sur l'aniline ou l'ortholuidine, dans de l'alcool à 92°, il se formait du tétraméthyldiamidoazobenzol et de la diméthylphénosafranine, ce

(1) Barbier et Vignon, *Bullet.* p. 636. 1888.

que l'on peut représenter par l'équation suivante

$$3\left(C^6H^4\begin{matrix}\diagup Az\,(CH^3)\,^2HCl\\ \diagdown AzO\end{matrix}\right) + 2\,C^6H^5AzH^2 =$$

$$\begin{matrix}Az - C^6H^4Az\,(CH^3)^2\\ \|\\ Az - C^6H^4Az\,(CH^3)^2\end{matrix} + C^6H^4\begin{matrix}\diagup Az \diagdown\\ |\\ \diagdown Az \diagup\\ Cl\end{matrix}\begin{matrix}C^6H^3Az(CH^3)^2\\ \\ - C^6H^4AzH^2\end{matrix}$$

$$+ 3\,H^2O + 2\,HCl$$

Ils ont enfin donné un procédé général de préparation de la phénosafranine et de ses homologues, par l'action des composés paramidoazoïques sur les carbures mononitrobenzéniques. Par exemple, en faisant réagir la nitrobenzine sur l'amidobenzol, en présence de fer et d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour fournir H^2, et à la température de 180°, ils ont obtenu la phénosafranine

$$\begin{matrix}Az - C^6H^4AzH^2\\ \|\\ C^6H^5 - Az\end{matrix} + C^6H^5AzO^2 + HCl + H^2 =$$

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup Az \diagdown\\ |\\ \diagdown Az \diagup\\ |\\ Cl\end{matrix}\begin{matrix}C^6H^3AzH^2\\ \\ - C^6H^4AzH^2\end{matrix} + H^2O$$

Voilà ce que l'on sait aujourd'hui sur la préparation des safranines.

Ce sont des corps colorés en jaune ou jaune rouge, donnant par hydrogénation des leucobases.

Ils sont basiques et donnent des chloroplatinates bien cristallisés.

Il semble probable aujourd'hui que les eurhodines et les indulines doivent être rattachées aux safranines, mais leur histoire ne me paraît pas encore assez développée pour me permettre de l'aborder.

ALDINES

On a désigné ces composés sous le nom de pyrazines, mais on doit rejeter ce nom qui sert à désigner les produits hydrogénés dérivants des pyrazols. Récemment on s'est aperçu que les corps désignés sous le nom de Kétines ou acétines rentraient dans ce groupe. Le noyau fondamental ou aldine serait

```
        Az
      /  |  \
   CH    |    CH
   ||    |    ||
   CH    |    CH
      \  |  /
        Az
```

PRÉPARATION. — 1° On fait réagir sur une quinone une diamine grasse.

Ainsi, en opérant avec l'éthylènediamine et la phénanthrène

quinone, M. A. T. Mason (1) a obtenu le corps qu'il désigne sous le nom de xénylènedihydropyrazine, en appelant xénylène le radical $C^6H^4 - C^6H^4$.

Il aurait pour formule de constitution

```
            Az
          /  |  \
    CH²      |     C — C⁶H⁴
    ||       |     ||    |
    CH²      |     C — C⁶H⁴
          \  |  /
            Az
```

On peut remplacer la quinone par une diacétone ortho ; ainsi l'éthylène diamine, réagissant sur le benzile (dibenzoïle) donne la diphényldihydropyrazine.

2° Les isonitrosoacétones (2) ortho donnent par hydrogénation non pas des amidoacétones, mais des Kétines. Ainsi la monoxime du benzile (dérivé isonitrosé du benzile) donne naissance à la tétraphénylaldine

```
                     Az
                   /  |  \
    C⁶H⁵ — C          |     C — C⁶H⁵
           ||         |     ||
    C⁶H⁵ — C          |     C — C⁶H⁵
                   \  |  /
                     Az
```

L'isonitrosoacétophénone donne, dans les mêmes conditions, la diphénylaldine. L'isonitrosométhyléthylcarbonyle

(1) MASON, *Ber.* 20, p. 267.
(2) BRAUN et V. MEYER, *Ber.* t. XXI, p. 19.
(3) NIETZKI et KEHRMANN, *Ber.* t. XX, p. 322.
(4) WOLF, *Ber.* t. XX, p. 425.

CH^3 — CO — C — Az(OH) — CH^3 (acétylméthylcarboxime) donne la tétraméthylaldine.

MM. Nietzki et Kehrman ont obtenu des corps qui se rattachent à ce groupe en faisant réagir le *triquinoyle* sur l'ortholuylènediamine.

M. L. Wolf, par l'action de l'aniline sur l'acide bromolévulique, a préparé un corps solide qu'il considère comme la tétraméthyldiphényldihydropyrazine

$$2C^5H^7BrO^3 + 4C^6H^5AzH^2 = C^{20}H^{22}Az^2 + 2C^6H^5AzH^2HBr + 2CO^2 + 2H^2O$$

Propriétés. — Ce sont des bases faibles pouvant s'hydrogéner en donnant des hydropyrazines, que l'on doit désigner sous le nom d'hydroaldines, et dont les chlorhydrates donnent, avec le chlorure de platine, des sels doubles.

PRÉPARATIONS

ET EMPLOIS DES COULEURS AZOÏQUES

Nous venons de voir que la question des azoïques est complexe, qu'elle présente encore, au point de vue théorique, des côtés obscurs ; nous allons montrer maintenant que les réactions qui donnent naissance aux couleurs azoïques employées industriellement sont, en général, très simples. Exposons d'abord, en quelques mots, les connaissances que l'on possède sur le rapport entre la constitution et la couleur, et aussi les notions acquises touchant la fixation des matières colorantes azoïques sur les substances animales ou végétales.

On peut se demander d'abord s'il y a une relation quelconque entre la constitution d'un corps et ses propriétés colorantes. Cette relation est aujourd'hui hors de doute, mais ce que nous allons dire ne s'applique qu'aux dérivés azoïques.

Ne sont colorants que les composés qui, appartenant à cette série, ne sont point saturés d'hydrogène : dérivés diazoïques, dérivés azoïques, dérivés azoxiques. Toutes les hydrazines sont, en effet, incolores, mais les hydrazones obtenues par la réaction des hydrazines sur les acétones ou les aldéhydes avec perte d'eau et qui par conséquent ne sont point saturées, sont ou peuvent être colorantes.

Comme l'hydrogène se fixe sur l'azote, on peut regarder le groupe diazoïque comme étant essentiellement chromogène, pourtant les dérivés diazoïques employés en teinture ne sont pas des azocarbures, mais bien des dérivés de ceux-ci, par exemple, des dérivés sulfonés, carboxylés, bromés, nitrés, amidés, oxhydrylés, etc.

Il est donc facile de se rendre compte expérimentalement de l'influence de chacun de ces groupes sur la couleur du corps formé. On trouve immédiatement que les dérivés sulfonés et carboxylés n'ont aucune influence sur la couleur : ils augmentent seulement la solubilité de ces composés dans l'eau, solubilité nécessaire pour la teinture et l'impression ; cependant cette propriété n'est point indispensable pour les couleurs employées pour laques.

Les dérivés bromés ont une influence très peu marquée.

Les dérivés nitrés poussent la couleur vers le jaune.

Les dérivés amidés et surtout les dérivés hydroxylés sont de véritables chromophores.

Résumons très brièvement la façon dont se fixent les couleurs sur les fibres. Celles-ci se distinguent en fibres animales qui sont azotées (laine, soie) et en fibres végétales qui sont composées de cellulose pure.

Chacune de ces fibres exige des procédés spéciaux de teinture. Mais c'est surtout la nature même de la couleur qui a la plus grande influence sur sa fixation, et, à ce point de vue, on les désigne en couleurs substantives et couleurs adjectives.

Les couleurs substantives sont celles qui se fixent sur les fibres directement sans mordant qui font, en un mot, corps avec la substance. Les couleurs adjectives, au contraire, sont celles qui ne peuvent se fixer sur les tissus qu'à l'aide d'un

adjuvant, adjuvant qu'on désigne sous le nom de mordant.

La propriété pour une couleur d'être substantive n'est pas absolue ; elle peut, en effet, être substantive par rapport aux fibres cellulosiques et être adjective par rapport aux fibres animales. C'est le cas par exemple des couleurs de benzidine qui se fixent sans mordant sur le coton, et ne se fixent dans ces conditions, que très mal sur la soie ou la laine.

On peut se demander comment se fait la fixation de la couleur. A cet égard, on peut dire que les fibres animales jouent le rôle tantôt d'un acide, tantôt d'une base vis-à-vis des substances colorantes. Comme exemple du premier cas, il suffit de rappeler l'expérience de M. Jacquemin où la laine et la soie enlèvent la fuchsine à une liqueur ammoniacale ; comme exemple du second la fixation sans mordant, des azoïques acides, par exemple, des ponceaux.

Si les couleurs ne se fixent pas directement sur les fibres on les mordance, c'est-à-dire qu'on dépose sur ces dernières une substance capable de se combiner avec la couleur. Pour fixer les couleurs basiques, on peut animaliser la fibre avec l'albumine.

On emploie pour le mordançage le tannin et *l'émétique* (1), le stannate de soude, puis l'alun, le soufre, déposé en traitant la matière en bain d'hyposulfite, par un acide ; enfin on employait autrefois la silice, provenant de la décomposition du silicate de soude. On immergeait dans un bain de ce dernier les fibres, et on traitait par l'acide chlorhydrique.

(1) On désigne industriellement sous le nom d'émétique l'oxalate double d'antimoine et d'ammoniaque. Tout récemment MM. Kopp et Bruère (*Bull. de la Soc. ind. de Rouen*, 16e année, p. 69), ont proposé d'employer au même usage le fluorure double d'antimoine et de sodium.

Ces notions très incomplètes suffiront, je l'espère, pour faire comprendre le mécanisme chimique de la réaction.

Historique. — Je vais essayer de retracer, en quelques mots, l'évolution industrielle des couleurs azoïques.

C'est, comme nous l'avons vu, sur les travaux de J.-P Griess que s'est fondée la préparation rationnelle des couleurs azoïques.

La première couleur employée industriellement fut le jaune d'aniline (amidoazobenzol) découvert par Griess, en 1859, mais qui ne fut fabriqué industriellement et mis en vente que par la maison Simpson, Maul et Nicholson, en 1863. Le procédé employé pour la fabrication de cette couleur était l'action de l'acide nitreux sur l'aniline et était dû à M. Mène. La seconde couleur employée industriellement fut le brun de phénylène ou Brun de Bismarck (amidobenzolazophénylènediamine). Cette substance fut découverte et introduite dans la teinture en 1867, par MM. C. Martuis, on l'obtenait en traitant par l'acide nitreux (1 mol) une solution de métaphénylène diamine (2 mol).

Il s'écoula entre l'apparition de ces couleurs et celle de la chrysoïdine (benzolazophénylènediamine) un espace de dix ans. La nouvelle matière colorante fut découverte en 1875, par H. Caro et, un peu plus tard, par O. Witt. On l'obtenait en traitant le diazobenzol par la métaphenylènediamine.

A partir de ce moment, l'essor est donné : ce sont d'abord les orangés acides, obtenus en faisant réagir le paradiazobenzol sulfoné sur l'α et le β naphtol, la dimétylaniline et la diphénylaniline. Ces orangés ont été préparés en premier lieu par M. Roussin, dans les établissements de M. Poirrier : ils portent le nom d'orangés I. II. III. IV. Griess en avait observé la for-

mation presqu'à la même époque (1877) et décrit le méthylorangé.

L'emploi des α et β naphtols dans la fabrication de ces orangés, marque un grand pas dans la progression des couleurs. Elle a, en effet, attiré l'attention de ce côté, et on va préparer un nombre considérable de couleurs, provenant soit des naphtols sulfonés, soit des naphtylamines, soit enfin de l'acide naphtionique (naphtylamine sulfonée). C'est d'abord le rouge solide obtenu en remplaçant, dans l'orangé II, l'acide sulfanilique par l'acide naphtionique et découvert par Caro : c'est la première couleur rouge qu'on ait préparée avec les azoïques. Puis viennent les rouges couleur Ponceau et Bordeaux, produits par M. Baum qui découvrit deux des plus importants acides β naphtoldisulfoniques.

Puis, viennent les couleurs tétrazoïques dont la découverte est due à MM. Caro et Schraub, qui les obtinrent d'abord en diazotant un dérivé amidoazoïque et combinant ensuite avec un phénol le corps tétrazoïque obtenu. Mais la première couleur de ce groupe employée industriellement est le ponceau de Bibriech, découvert par M. Nietzki et obtenu en faisant réagir l'amidoazobenzoldisulfoné sur le β naphtol, premier type qui a servi à obtenir des couleurs variant depuis l'écarlate jusqu'au bleu noir, à mesure que croît le poids moléculaire. Vient ensuite un progrès considérable, surtout au point de vue de la teinture pour coton ; c'est la découverte des couleurs tétrazoïques dérivées de la benzidine ou des composés analogues.

Ces composés préparés, en 1883, par M. P. Bœttiger ont une grande valeur commerciale, car ils permettent de teindre le coton sans mordant

Les couleurs azoïques sont aujourd'hui employées commercialement en très grande quantité. Ce sont, en très grande majorité, des dérivés azoïques. On ne connaît, en effet, qu'une seule couleur correspondant aux dérivés azoxiques; c'est le jaune soleil ou curcumine S, qui n'est autre que le sel de soude de l'azoxystilbènedisulfoné. Il a été découvert par M. J. Walter (1), mais sa constitution a été établie par M. Schultz (2). De même les hydrazines ne donnant naissance qu'à une série de couleurs dérivées d'un même type la tartrazine, dont la plus simple est obtenue par la réaction de la phénylhydrazineparasulfonée sur l'acide dioxytartrique (3).

Les couleurs azoïques se partagent naturellement en deux classes :

1° Azoïques ;

2° Tétrazoïques.

Au point de vue de leurs propriétés tinctoriales en effet, chacune de ces classes offre des caractères nettement tranchés.

PREMIÈRE CLASSE

COULEURS AZOÏQUES

Tandis qu'au point de vue théorique, nous avons négligé, dans les réactions des azoïques, les groupes qui étaient reliés aux azocarbures, ici, au contraire, ces groupes jouent le rôle prédominant. Dans la technique, on tient non seulement

(1) J. Walter, *Bull. Soc. ind. de Mulh.*, 1887, p. 99.
(2) Schultz, *Ber.* 1886, t. XIX, p. 3237.
(3) Kékulé, *Liebig's, Annal.*, 1884, t. CCXXI, p. 245.

compte des groupes accessoires qui entrent dans la molécule, mais encore de leurs positions respectives. Nous nous baserons donc sur la présence de ces groupes pour les diviser en :

1° Amidoazoïques ;

2° Amidoazoïques sulfonés ;

3° Oxyazoïques ;

4° Oxyazoïques sulfonés.

Nous suivrons cet ordre dans leur description.

Premier groupe

Couleurs amidoazoïques

Ce sont des couleurs variant du jaune au jaune brun ; elles sont basiques, et leur basicité croît naturellement, en raison des groupes amido qui y sont introduits.

Elles donnent facilement avec le chlorure de platine des sels doubles bien cristallisés.

On les obtient en faisant réagir les sels de diazoïques sur les amines.

On peut diviser ce groupe en trois classes principales :

type : jaune d'aniline —	1° composés	azoïques	monoamidés ;
type : chrysoïdine —	2°	—	—	diamidés ;
type : brun de phénylène	3°	—	—	triamidés.

Composés azoïques monoamidés

Jaune d'aniline. On peut prendre, comme type des dérivés monoamidés, le benzolamidobenzol. C'est la première couleur

azoïque connue. Ce composé est désigné sous le nom de jaune d'aniline. C'est une base monoacide, très faible. Elle est du reste aujourd'hui délaissée parce qu'elle était trop volatile lors de la vaporisation des tissus. Elle n'avait que très peu d'affinité pour la fibre et enfin était très sensible aux acides. Elle sert aujourd'hui à la préparation d'autres couleurs azoïques, notamment des dérivés sulfonés du jaune solide, des disazoïques (tétrazoïques) et de l'*induline*.

Appartiennent à ce même groupe :

Le *phénylazodiméthylphénylamine*.

$$C^6H^5 - Az^2 - C^6H^4 - Az\,(CH^3)^2$$

Il sert à colorer le beurre. Par sulfonation, il donne l'acide du méthylorange.

La *toluolazotoluidine* :

$$CH^3 - C^6H^4 - Az^2 - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

sert à la préparation des divers azoïques et de la safranine.

Composés azoïques diamidés dissymétriques

Chrysoïdines

Chrysoïdine proprement dite. Benzolazophénylènediamine

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3 = (AzH^2)^2\ HCl$$

Colore la laine et la soie directement, le coton après mordançage au tannin.

Couleur orange; mélangée à la safranine donne sur coton un bel écarlate. Sur le tissu, elle est caractérisée par SO^4H^2 qui donne une coloration jaune, par l'acide chlorhydrique qui donne une coloration rouge, enfin par le $ZnCl^2$ qui joue le rôle de décolorant.

Sert en photographie sous forme de laque pour colorer les fenêtres des chambres, elle absorbe en effet avec une très grande énergie les rayons chimiques en se décomposant. C'est le type d'une classe nombreuse dont les dérivés sont peu employés.

Composés azoïques triamidés

Brun Bismarck

$$\underset{(3)}{AzH^2} - C^6H^4 - \underset{(1)}{Az^2} - \underset{(1)}{C^6}H^3(AzH^2)^2 \; 2.\,4.$$

et, peut-être :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az^2 - C^6H^3\,(AzH^2)^2 \\ Az^2 - C^6H^3\,(AzH^2)^2 \end{cases}$$

Synonymes : *Vésuvine — Brun Manchester — Brun de phénylène — Brun d'aniline — Brun pour cuir — Cannelle — Brun cannelle — Brun anglais — Brun d'or.*

C'est le chlorhydrate d'une base qui colore la laine et le cuir en rouge brun directement, le coton après mordançage au tannin ou au tannin et à l'émétique.

Deuxième groupe

Dérivés sulfonés des combinaisons amidoazoïques

Les dérivés sulfonés des amidoazoïques sont des couleurs généralement acides et cela d'autant plus qu'ils renferment davantage de résidus SO^3H. Ils varient du jaune jusqu'au rouge Bordeaux à mesure que leur poids moléculaire croît.

On les prépare de diverses manières :
par l'action d'un

1° diazoïque sur une amine sulfonée;

2° diazoïque sulfoné sur une amine ;

3° diazoïque sulfoné sur une amine sulfonée ;

4° action de l'acide sulfurique sur les amidoazoïques.

Jaune acide. Sel de soude des dérivés sulfonés de l'amidoazobenzol.

Couleur jaune et qui n'est presque jamais employée seule, elle remplace le curcuma ou le bois jaune (fustet).

On la mélange avec le rouge solide, la fuchsine S., le carmin d'indigo, pour donner des bruns, des olives, des verts foneés.

Sert spécialement pour la teinture de la laine, après addition d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude.

Elle colore la soie au bain de savon.

Caractère ; sur tissu HCl, coloration rouge ; AzH^3, rien ; $ZnCl^2$ décolore ; elle ne peut pas servir pour la teinture du coton. Elle est employée en grande quantité pour la préparation de l'écarlate de Briebriech.

Amidobenzolazobenzolmonosulfoné :

$$\overset{(4)}{AzH^2} — \overset{(1)}{C^6H^4} — Az = Az — \overset{(1)}{C^6H^4} — \overset{(4)}{SO^3H}$$

sert à la préparation de l'écarlate croceïne, au moyen de l'acide nitreux.

Amidobenzolsulfonéazobenzolsulfoné

$$\begin{matrix} (4)\ AzH^2 & & & & \\ & \diagdown & (1) & (1) & (4) \\ & & C^6H^3 — Az & = Az — C^6H^4 — & SO^3H \\ & \diagup & & & \\ (3)\ SO^3H & & & & \end{matrix}$$

sert à la préparation de l'écarlate de Biebriech. Son sel de soude forme la plus grande partie du jaune acide.

Jaune acide R. $C^{14}H^{13}Az^3S^2O^6Na^2$. Obtenu par diazotation de l'orthotoluidine et sulfonation.

Sert pour la teinture de la laine, il possède une nuance plus rouge que le jaune solide.

Orangé de diméthylaniline: sel de soude du benzolsulfonéazodiméthylphénylamine.

$$NaSO^3C^6H^4 — Az = Az — \underset{(1)}{C^6H^4} — \underset{(4)}{Az} = (CH^3)^2$$

Synonymes : *Méthylorange*, *diméthylorange*, *hélianthine*, *orange d'or*, *orangé* III, *tropéoline* D.

Très sensible aux acides qui le rougissent ; il sert d'indicateur pour le titrage des acides ou des bases.

Ce corps est peu employé dans la teinture à cause de sa

sensibilité ; il teint la laine et la soie après traitement à l'alun, à l'acide acétique ou au perchlorure d'étain $SnCl^4$. On l'emploie encore sur coton après mordançage au stannate de soude et alun.

HCl le rougit ; SO^4H^2 le jaunit.

Jaune métanilique ou encore *Orangé* MN : sel de soude du benzolsulfonéazophénylamidobenzol.

$$\overset{(3)}{NaSO^3} - C^6H^4 - \overset{(1)}{Az} = Az - C^6H^4 - AzH - C^6H^5$$

Employé comme l'orangé de diphénylamine.

Orangé de diphénylamine. Isomère du précédent. Synonymes : *Orangé* IV, *Tropéoline* O.O. *Orangé* N, *Jaune acide* D, *Diphénylorange*, *jaune d'aniline*, *jaune acide*, *nouveau jaune*, *orangé* G.S.

Comme l'*orangé* III il sert d'indicateur, pour l'alcalimétrie ou l'acidimétrie il n'est pas décomposé par CO^2, H^2S ou par les solutions métalliques.

Se mélange au rouge solide, à la *fuchsine* S, au marron S et au carmin d'indigo, pour couleurs brunes ou couleurs de modes ; on teint la soie au demi bain de dégommage, et on l'avive ensuite à SO^4H^2, la laine en liqueur sulfurique ou en présence de sulfate acide de potasse, enfin le coton après mordançage au stannate puis traitement à l'alun.

Curcuméine et *Jaune azoacide*. Ce sont des orangés de diphénylamine nitrés. Le moins nitré est la *curcuméine* ou *citronine* ou encore *nouveau jaune* qui teint la laine avec une teinte plus jaune que l'*orangé* IV.

Le plus nitré est le jaune azoacide désigné encore sous le nom de *jaune azo jaune indien*, *azoflavine* S.

Il est plus jaune et plus stable que le premier.

Jaune brillant : sel de soude du toluolsulfonéazophénylamidobenzol.

$$\begin{array}{l} NaSO^3 \\ \quad \diagdown \\ \qquad C^6H^3 - Az = Az - C^6H^4 - AzHC^6H^5 \\ \quad \diagup \\ CH^3 \end{array}$$

C'est une poudre jaune orange, qui est peu soluble dans l'eau.

Jaune solide au savon : Sel de soude de l'acide benzoïque azophénylamidobenzol.

$$CO^2Na - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4AzH - C^6H^5$$

Pâte brune se trouvant dans le commerce.

Succédané d'orseille : Sel de soude de la paranitrobenzolazonaphtylaminesulfonée.

$$\begin{array}{l} \quad (4) \qquad\qquad\quad (1) \\ AzO^2 - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5SO^3Na\alpha \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \beta \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad AzH^2\alpha \end{array}$$

Ce composé, désigné sous ce nom de *rouge naphtionique*, teint la laine au bain acide, en rouge orseille.

Brun d'orseille : sel de soude de la naphtalineazonaphtylaminesulfonée.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad AzH^2\alpha \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagup \\ C^{10}H^7(\alpha) - Az = Az - C^{10}H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad SO^3Na\alpha \end{array}$$

La solution dans l'eau est de couleur rouge Bordeaux.

Troisième Groupe.

Oxyazoïques.

Les couleurs oxyazoïques employées dans l'industrie sont peu nombreuses ; leur défaut de solubilité fait qu'on ne peut les employer que pour laques, ou pour la coloration des corps gras dans lesquels quelques-uns sont solubles.

Préparations. — On les prépare généralement en traitant un diazoïque par un phénol soit mono soit diatomique, ou encore en traitant un oxydiazoïque par une amine ou un phénol.

Leur couleur varie du jaune au rouge ; ces composés ont généralement des teintes brunes.

1° Oxyazoïques.

Le type de ces composés est *le phénolazobenzol.*

$$\underset{(4)}{OH} - \underset{(1)}{C^6H^4 - Az} = Az - C^6H^5$$

qui n'est pas employé comme matière colorante, pas plus que son dérivé sulfoné, la tropéoline Y.

Jaune Lancastre : Nitrophénolazophénol :

$$\begin{matrix} HO \\ \diagdown \\ & C^6H^3 - Az = Az - C^6H^4OH. \\ \diagup \\ AzO^2 \end{matrix}$$

Ce corps teint la soie au bain de savon en un très beau brun jaune ; à cette couleur se rattache *l'orcelline*, qui n'est

autre que la dinitrophénolazorésorcine ; elle est appelée aussi *fond rouge*.

Soudan G (A), Benzolazorésorcine.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 (OH)^2$$

Ce corps soluble dans l'alcool sert à la préparation des laques à l'esprit de vin. Il sert à la coloration des huiles et des bougies.

Soudan I (A), Benzolazonaphtol β

$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^6OH\ (\beta)$$

Sert aux mêmes usages que le précédent.

Soudan II (A), Xylolazonaphtol β

Synonyme: *Rouge* B(B). Mêmes usages que le Soudan G (A).

Brun Soudan (A), naphtaline azonaphtol β

$$C^{10}H^7 - Az = Az - C^{10}H^6OH\beta$$

Se trouve dans le commerce sous forme de poudre rouge brune insoluble dans l'eau.

Quatrième Groupe.

Dérivés sulfonés des oxyazoïques

Les dérivés sulfonés des combinaisons oxyazoïques forment un groupe assez considérable : les couleurs obtenues varient du jaune au rouge en donnant aussi des teintes brunes.

Leurs sels sont généralement solubles dans l'eau et employés pour la teinture de la soie et de la laine. On peut les

diviser en quatre classes suivant leurs modes de préparation.

1° Combinaison d'un diazoïque avec un phénol sulfoné;

2° d'un diazoïque sulfoné avec un phénol;

3° d'un diazoïque sulfoné avec un phénol sulfoné;

4° enfin, en sulfonant directement les oxyazoïques;

En technique, on emploie seulement les trois premiers modes.

Première classe

Couleurs obtenues en faisant réagir un diazoïque sur un phénol sulfoné.

Ecarlate cochenille G (Sch), sel de soude du benzolazonaphtolsulfoné.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} OH\alpha \\ SO^3Na \end{cases}$$

Ponceau 4 G. B. (A). Sel de soude du benzolazoβnapthol sulfoné

$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} OH\beta \\ SO^3Na \end{cases}$$

Synonymes : *orangé de crocéine* (By) ou (K), *orangé brillant* (M), couleur ponceau.

Ponceau, 2G (M), (A), (B), sel de soude du benzolazonaphtol disulfoné (sel R)

Orangé (G), (M), (A), (B), sel de soude du benzolazonaptholdisulfoné (sel B).

Orangé III, (P), Nitrobenzolazoβnaphtoldisulfonate de soude.

$$AzO^2 - C^6H^4 - Az = Az - \overset{(1)}{C^{10}H^4}\begin{cases}(SO^3Na)^2 \\ OH\beta\end{cases} \quad (Sel R)$$

Ecarlate de cochenille 2R (Sch), toluolozoαnaphtolsulfonate de soude.

$$CH^3 - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5\begin{cases}OH\alpha \\ SO^3Na\end{cases} \quad (Sel C)$$

Orangé GT (By), avec le diazototuol et le sel S.

Ponceau G, T, avec le diazotoluol et sel G.

Ponceau R, T, avec le diazotoluol et le sel R,

Azoccocine 2R (B), xylolazoαnaphtolsulfonate de soude :

$$(CH^3)^2 - C^6H^3 - Az = Az - C^{10}H^5\begin{cases}OH\alpha \\ SO^3Na\end{cases}$$

avec le sel N. W. Teint la soie, la laine, en rouge stable au foulage.

Ecarlate cochenille 4 R (Sch), $C^{18}H^{15}Az^2O^4SNa$, obtenu avec le chlorhydrate de diazoxylol et l'acide de Clèves,

Ecarlate G. R (A) — *Ecarlate* R (By) xylolazoβnaphtol

sulfonate de soude obtenu avec le diazoxylol et l'acide de Schäffer.

Teint la laine et sert pour laque.

Écarlate à laine R (Sch), xylolazoαnaphtoldisulfonate de soude, avec l'acide du brevet N° 40571.

Ponceau 2R (M), (A), (B), xylolazoβnaphtol, disulfonate de soude, acide R.

Sert pour la laine en bain acide (*bisulfate*), avivé avec $SnCl^4$.

Écarlate G, il est préparé avec la xylidine diazotée et les eaux mères du sel R.

Ponceau 3R et 4R (M), (A), (B), durolazoβnaphtoldisulfonate de soude, préparé avec le sel R, et le diazoΨcumol ; celui qui est fait avec la Ψcumidine pure est le *ponceau* 4R.

$$\begin{matrix} CH^3 & & & & & & OH\ (\beta) \\ & \searrow & & & & \nearrow & \\ CH^3 & — & C^6H^2 — Az = Az — C^{10}H^4 & & & & \\ & \nearrow & & & & \searrow & \\ CH^3 & & & & & & (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Ponceau 3R (M), combinaison du diazoéthyldiméthylbenzol et sel R.

Rouge d'anisol, anisolazoβnaphtolsulfonate de soude.

$$CH^3O — C^6H^4 — Az = Az — C^{10}H^5 \begin{matrix} \nearrow OH\ (\beta) \\ \searrow So^3Na \end{matrix}$$

Rouge de phénétol, phénétholazoβnaphtoldisulfonate de soude, sel R.

$$C^2H^5O — C^6H^4 — Az = Az — C^{10}H^4 \begin{matrix} \nearrow OH\beta \\ \searrow (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Synonyme *Coccicine* (M).

Buffalorubine (Sch), naphtalineαazonaphtoldisulfonate de soude sel B (40571).

$$C^{10}H^{7\alpha} — Az = Az — C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\alpha \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Coccicine B (M) éther méthylique du crésolazoβnaphtoldisulfonate de soude (sel R).

Rouge de Crésol, éther éthylique de l'amidoorthocrésol et sel R.

Naphtorubine (By), naphtalineαazonaphtoldisulfonate de soude sel (Br. 3828).

Colore la laine au bain acide, en rouge.

Synonymes : *Bordeaux*, B (A) (M), *Rouge solide* B.

Ponceau cristal 6 R (C), *Ponceau cristal* (B) (M).

Nouvelle coccine R (A), naphtalineazoβnaphtoldisulfonate de soude (sel G pur).

$$C^{10}H^7 — Az = Az — C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\beta \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Thiorubine (D) sulfure de toluidinetotuolazonaphtolβdisulfonate de soude

$$S \begin{matrix} / C^6H^3(CH^3) — Az = Az\ C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\beta \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix} \\ \backslash C^6H^3 \begin{matrix} / AzH^2 \\ \backslash CH^3 \end{matrix} \end{matrix}$$

On l'obtient par l'action de l'amidodiazothiotoluol sur l'acide R.

DEUXIÈME CLASSE

Couleurs obtenues en faisant réagir les dérivés sulfonés des diazoïques sur les phénols

Tropéoline Y, sel de soude du benzolsulfonéazophénol.

$$\overset{(4)}{SO^3Na} - \overset{(1)}{C^6H^4 - Az} = \overset{(1)}{Az} - C^6H^4 - \overset{(4)}{OH}$$

Jaune résorcine (A), sel de soude du benzolsulfonéazorésorcine.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow SO^3Na \\ \end{matrix} - \underset{(1)}{Az} = \underset{(1)}{Az} - C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow OH\ (4) \\ \searrow OH\ (2) \end{matrix}$$

Cette couleur porte encore, dans le commerce, le nom de *Jaune acide*, *Tropéoline* O, *Tropéoline* R, *Chryséoline*, *Chrysoïne*, *Jaune* T (By) ou *Jaune d'or* (By).

Il colore en bain acide, la laine en jaune rougeâtre et est solide aux acides.

Orangé d'αnapthol, sel de soude du benzolsulfonéparaazoα-naphtol.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow SO^3Na\ (4) \\ \end{matrix} - \underset{(1)}{Az} = \underset{(\alpha)}{Az} - C^{10}H^6 - \underset{(\alpha)}{OH}$$

Synonyme: *Orangé* I *Tropéoline* OOO N° 1.

Très rare dans le commerce. Colore, en bain acide, la laine et la soie, en orangé tirant sur le rouge. SO^4H^2 le dissout en rouge fuchsine devenant rouge brun par addition d'eau.

Orangé de βnaphtol, sel de soude du parabenzolsulfonéazonaphtol.

$$\begin{array}{l} \quad\quad SO^3Na\ (4) \\ \quad / \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^6OH\beta \\ \quad\quad (1) \quad \alpha \end{array}$$

Synonymes : *Orangé*, II (B) *Tropéoline* 000 n° 2. *Mandarine*, *Mandarine* G *extra* (A), *Chrysauréine*, *Orange d'or* (By).

Employée seule ou en combinaison avec le rouge solide, la fuchsine S, le marron S, le carmin d'indigo, pour les couleurs brunes et de mode. On doit ajouter la solution chaude au bain de teinture. La soie est teinte en demi-bain de dégommage, avivée avec un bain d'acide sulfurique; la laine est teinte au bain de bisulfate de soude; le coton en bain de stannate puis traitée à l'alun. On en connaît des dérivés brômés possédant une autre nuance (P. Saint Denis.)

Narcéine (D. H.). Le dérivé bisulfitique de la combinaison précédente s'appelle narcéine.

Orangé métanilique II (Bi), Sel de soude du benzolmétasulfonéazoαnaphtolβ

$$\begin{array}{l} \quad\quad SO^3Na\ (3) \\ \quad / \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^6OH\beta \\ \quad\quad (1) \quad \alpha \end{array}$$

Sert aux mêmes usages et est employé comme la mandarine.

Orangé métanilique I (Bi) obtenu comme le dérivé précédent mais, avec l'αnaphtol.

Mandarine GR (A). Sel de soude du toluolsulfonéazoβ-naphtol. Connu encore sous le nom d'*Orangé* T (K), *Orangé* R (Bi).

Ponceau 3G (B), Sel de soude de l'anisolsulfonéazoα-naphtolβ

$$\begin{array}{c} \quad SO^3Na \\ \quad | \\ CH^3OC^6H^3 - Az = \underset{\alpha}{Az} - \underset{\beta}{C^{10}H^6OH} \end{array}$$

Synonymes : *Ponceau* 3J., *Écarlate* 3J.

Brun solide (B.) Sel de soude de la naphtalineαsulfonée α azoαnaphtolα

$$\begin{array}{l} \quad SO^3Na\alpha \\ \; / \\ C^{10}H^6 - \underset{\alpha}{Az} = \underset{\alpha}{Az} - C^{10}H^6OH\alpha \end{array}$$

Brun solide 3B (A) Sel de soude de la naphtalinesulfonée β azoαnaphtolα

$$\begin{array}{l} \quad SO^3Na \\ \; / \\ \underset{\beta}{C^{10}H^6} - Az = \underset{\alpha}{Az} - C^{10}H^6OH\alpha \end{array}$$

Teint la laine en brun, au bain acide.

*Rouge solide*A (B). Sel de soude de la naphtalinaαsulfonée αazoαnaphtolβ nommée encore *Rocelline*, *Orcelline* N° 4, *Rubidine*, *Rauracienne*, *Cérasine*.

Répond à la formule :

$$\begin{array}{l} SO^3Na\alpha \\ / \\ C^{10}H^6 - \underset{\alpha}{Az} = \underset{\alpha}{Az} - \underset{\beta}{C^{10}H^6OH} \end{array}$$

Teint la soie au demi-bain de savon, la laine après traitement au sel de Glauber puis à l'acide sulfurique. On peut remplacer cet avivement par l'acétate de soude suivi d'un bain de bisulfate.

Le coton est traité au stannate, puis à l'alun. On le mélange avec la *fuchsine* S, l'*orangé* II, *le jaune* de *naphtol* S, le *carmin d'indigo*. La plupart du temps il remplace le campèche et l'orseille.

Rouge solide B.T. (B) αnaphtylamine et βnaphtolsulfoné S.

Écarlate double brillant G (A). Sel de soude de la naphtaline βsulfonéeβazoαnaphtol β.

$$SO^3Na - C^{10}H^6 - \underset{(\beta)}{Az} = \underset{(\alpha)}{Az} - C^{10}H^6 - \underset{(\beta)}{OH}$$

Ponceau acide (D. H.) Sel de soude de la naphtaline sulfonéeβazoαnaphtolβ.

TROISIÈME CLASSE

Couleurs obtenues en faisant réagir un diazoïque sulfoné sur un phénol sulfoné

Azorubine S (A) Sel de soude de l'αnaphtalinesulfonéeazo-naphtolsulfoné.

$$\begin{array}{ccc} SO^3Na\alpha^1 & & OH\alpha^2 \\ | & & | \\ C^{10}H^6 - \underset{\alpha^2}{Az} & = & Az - C^{10}H^5 \\ & & | \\ & & SO^3Na\alpha^1 \end{array}$$

Il est fait avec le naphtol sulfoné N. W. et l'α diazonaphtalinesulfonée obtenue avec l'acide naphtionique. Il est encore nommé *Rouge solide* C (B). *Rubineazoacide* R *Cramoisi* B (By).

Écarlate double extra S (A) *Ponceau brillant* 4 R (By). Sel de soude de la naphtalinesulfonéeβazonaphtolα²sulfonéα¹ avec l'acide N. W.

$$SO^3NaC^{10}H^6 - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{array}{l} \diagup \overset{\alpha^2}{OH} \\ \diagdown \underset{\alpha^1}{SO^3Na} \end{array}$$

Synonyme: *Écarlate brillant.*

Pyrotine (D). Sel de soude de la naphtalinesulfonéeβazo-naphtolαsulfonéα; acide N. W.

Écarlate de crocéine 3Bx (By), naphtalineαsulfonéeαazo-naphtolβsulfoné avec l'acide de Baeyer (β naphtol sulfoné)

Rouge solide E (B). — *Rouge solide* (A) —*Rouge solide* E.T. (By) Sels de soude de la naphtalineαsulfonéeαazonaphtolβ.

Bordeaux S (A) Sel de soude de la naphtalineαsulfonée α azonaphtolβdisulfoné avec le sel R.

Synonymes. *Rouges solide* D (B). *Amarante* (M), (C) *Rubine-azoacide* 2 B(D).

Nouvelle coccine (A), Sel de soude de la naphtalineαsulfonée azonaphtolβdisulfoné, avec le sel G, S'appelle encore *Ponceau brillant* (C), *Rouge cochenille* A (B).

Grenat (By) obtenu avec l'acide disulfoné du Br N° 38281 et l'αdiazonaphtalinesulfonée.

Ponceau 6R (M), (B). Sel de soude de la naphtalineαsulfonéeαazonaphtolβdisulfoné.

COULEURS TÉTRAZOÏQUES

Les couleurs tétrazoïques peuvent se diviser en trois groupes d'après leur mode de préparation :

1° Ceux qui sont obtenus par l'action successive de deux molécules de sels diazoïques (obtenus par la diazotation des monamines) sur les amines et les phénols.

2° Ceux qui sont obtenus par la combinaison des amines ou des phénols avec une combinaison amidoazoïque diazotée.

3° Ceux qui sont obtenus par la diazotation d'une diamine et qui sont combinés ensuite avec les amines ou les phénols. On désigne ces dernières combinaisons sous le nom de *couleurs pour coton*.

Premier groupe

Couleurs obtenues en faisant réagir deux molécules de sels diazoïques sur une amine ou un phénol

Brun de Résorcine (A).

$$C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ Az = Az - \overset{(OH)^2}{C^6H^2} - Az = Az - C^6H^4 \quad SO^3Na. \end{cases}$$

Sel de soude du xylolazorésorcineazobenzolsulfoné. S'obtient en faisant réagir un sel de diazoxylol sur une solution alcaline de *jaune résorcine* (combinaison du diazobenzol sulfoné avec la résoreine.)

Brun solide (By),

$$\overset{SO^3Na\ (\alpha)}{C^{10}H^6} - \underset{(\alpha)}{Az} = \underset{(\alpha)}{Az} - \overset{(OH)^2\ (1.3)}{C^6H^2} - \underset{\alpha}{Az} = \underset{\alpha}{Az} - C^{10}H^6 - SO^3Na.$$

Se prépare en traitant deux moléeules d'acide naphtionique diazoté par une molécule de résorcine. A cette elasse de couleurs se rattaehent deux composés obtenus avee l'α naphtol, le *brun solide* G et le *brun solide*.

Brun solide G (A).

$$\begin{array}{ll} (4) & SO^3Na - C^6H^4\ (1) - Az = Az \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ (4) & SO^3Na - C^6H^4(1) - Az = Az - C^{10}H^6 \end{array}$$

Obtenu par l'action du paradiazobenzolsulfoné sur l'α naphtol. Teint la laine en brun, au bain aeide.

Brun solide (M). Les réactions de ce corps sont les mêmes que celles du précédent. Il se forme par l'action de la xylidine sulfonée sur l'α naphtol.

Brun acide G (A)

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad (AzH^2)^2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5 - Az = Az = C^6H^2 - Az = Az - C^6H^4 - SO^3Na. \end{array}$$

Ce corps se forme par l'action du chlorure de diazobenzol sur la chrysoïdine sulfonée (obtenue avec le paradiazobenzol sulfoné sur la m. phenylènediamine).

Teint la laine en brun, au bain acide.

Brun acide R (A).

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad (AzH^2)^2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ SO^3Na - C^{10}H^6 - Az = Az - C^6H^2 - Az = Az - C^6H^5 \end{array}$$

obtenu par l'action de l'αdiazonaphtalinesulfonée sur la chrysoïdine.

Deuxième groupe.

Couleurs obtenues par la combinaison d'une amine ou d'un phénol avec un composé amidozaoïque diazoté

Ce groupe renferme quelques couleurs très précieuses pour la teinture de la laine. Malheureusement, il n'en est point de même pour le coton, on n'emploie en effet que l'*écarlate de crocéine*, et encore cette dernière couleur n'est-elle pas solide au lavage.

Soudan III (A)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az\ (\alpha) - C^{10}H^6\ (OH)\ \beta$$

Synonyme : *Rouge* C (B). — S'emploie pour laque.

Azococcine 7B (A) *Rouge pour drap* G (By)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 Az = Az - C^{10}H^5 \begin{matrix} / OH\alpha \\ \\ \backslash SO^3Na \end{matrix} \text{ avec l'acide N. W.}$$

Crocéine B (Sch)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\alpha \\ \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

acide brevet N° 40571

Crocéine brillante (C)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\ (\beta) \\ \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Synonyme : *Ecarlate pour coton* B avec l'acide G

Ponceau SS extra (A)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\beta \\ \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

avec l'acide R

Ponceau 5R (M) *Erythrine* X (B)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^3 \begin{matrix} / OH\beta \\ \\ \backslash (SO^3Na)^3 \end{matrix}$$

Crocéine 3B (Seh)

$$CH^3 - C^6H^4 - Az = Az - \underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C^6H^3}}} - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\alpha \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

Acide Brev. 40571

Rouge pour drap G (O). *Rouge pour drap* G (By).

$$CH^3 - C^6H^4\ Az = Az\ \overset{CH^3}{\overset{|}{C^6H^3}} - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{matrix} / OH\beta \\ \backslash SO^3Na \end{matrix}$$

avec l'acide de Schäffer.

Rouge pour drap B (O).

$$CH^3 - C^6H^4 - Az = Az - \overset{CH^3}{\overset{|}{C^6H^3}} - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\ (\beta) \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

avec l'acide R.

Rouge orseille A (B).

$$CH^3)^2 - C^6H^3 - Az = Az - \overset{(CH^3)^2}{\overset{|}{C^6H^2}} - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{matrix} / OH\ (\beta) \\ \backslash (SO^3Na)^2 \end{matrix}$$

avec l'acide R.

Écarlate solide (B.).

$$(4)\ SO^3Na - C^6H^4 - Az = Az - \overset{(1)}{C^6H^4}$$
$$\quad |$$
$$(\beta)\ HO - C^{10}H^6 - Az = Az\ (4)$$

Synonyme : *Écarlate double* (K.).

Azorubine 2S (A.).

$$\begin{array}{l}
(4)\ SO^3Na - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 \\
\qquad\qquad \alpha\ HO \qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad C^{10}H^5 - Az = Az \\
\qquad\qquad\qquad\quad \diagup \\
\qquad\qquad \alpha\ SO^3Na
\end{array}$$

avec l'acide naphtohulfonique N. W.

Écarlate de crocéine 3B (By).

$$\begin{array}{l}
(4) \qquad\qquad\qquad\quad (1) \\
SO^3Na - C^6H^4 - Az = Az \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\beta\ HO \qquad\qquad\qquad\qquad C^6H^4 \\
\qquad \diagdown \\
\qquad\quad C^{10}H^5 - Az = Az \\
\qquad \diagup \\
\beta\ SO^3Na
\end{array}$$

Synonymes : *Écarlate de crocéine* 5B (By) et *Ponceau* 4R. B. (A).

Écarlate de Biebrich.

$$\begin{array}{l}
(4) \qquad\qquad\qquad\quad (1) \\
SO^3Na - C^6H^4 - Az = Az \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C^6H^3 - SO^3Na \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad C^{10}H^6OH - Az = Az \\
\qquad\qquad\quad (\beta) \quad (\alpha)
\end{array}$$

Synonymes : *Ponceau* 3R. B. (A), *Ponceau solide* B (B), *Ponceau* B (M), *Vieil écarlate* (By), *Nouveau rouge* L (K), *Ponceau* 3R (D. R. P. N° 16482),

Cette couleur n'est jamais pure et renferme une petite

quantité du corps :

$$SO^3Na - C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4$$
$$C^{10}H^6OH\,(\beta) - Az = Az\,(\alpha)$$

Ponceau S extra (A).

$$SO^3Na - C^6H^4 - Az = Az$$
$$(HO)(2\,(SO^3Na))\,C^{10}H^4 - Az = Az - C^6H^3 - SO^3Na$$

Orseilline 2B (By)

$$(CH^3)(SO^3Na)\,C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3 - CH^3$$
$$((\alpha)\,HO)((\alpha)\,SO^3Na)\,C^{10}H^5 - Az = Az$$

avec l'acide naphtolsulfoné

Écarlate de crocéine 7B (By)

$$(SO^3Na)(CH^3)\,C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3 - CH^3$$
$$(\beta HO)(SO^3Na)\,C^{10}H^5 - Az = Az$$

Synonyme : *Ponceau* 6RB (A), avec l'acide de Bayer

Bordeaux G (By)

$$CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3$$

$$\diagdown \qquad\qquad\qquad\qquad |$$

$$C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3$$

$$\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad |$$

$$SO^3Na \qquad\qquad\qquad\qquad |$$

$$\beta HO \qquad\qquad |$$

$$\diagdown \qquad\qquad |$$

$$C^{10}H^5 - Az = Az$$

$$\diagup$$

$$\beta\ SO^3Na$$

avec l'acide S

Teint la laine en rouge, au bain acide.

Bordeaux G (By), obtenu par l'action du diazoxyloldisulfoné sur le βnaphtol.

A ces produits on peut joindre trois substanees teignant la laine en bleu noir, au bain acide. Ce sont:

Le *noir azoïque* (M) ou *noir bleu* (B).

Le *noir de naphtol* (C).

Le *noir pour laine* (M) et (B).

On les obtient par l'action des diazonaphtalines sulfonées avec les βnaphtolsulfonés.

Enfin, on connaît encore le *Violet solide* (By), obtenu par la combinaison du diazobenzolsulfoné avec l'αnaphtylamine, puis diazotant le produit et le combinant avec le βnaphtolsulfoné.

Troisième groupe.

Couleurs pour coton

Un des progrès les plus importants réalisés pendant ces dernières années dans l'industrie des couleurs, est l'applica-

tion des couleurs azoïques dérivés de la benzidine et de ses homologues à la teinture pour coton. On connaissait depuis longtemps ces composés, mais préparés dans le but de teindre la laine au bain acide, ils avaient donné de mauvais résultats. Ce n'est qu'en 1883 que M. P. Böttiger vit avec étonnement que la benzidine diazotée et combinée avec deux molécules d'acide naphtionique donnait une couleur qui teignait en solution alcaline le coton non mordancé. Cette observation est le point de départ de l'application de ces couleurs à la teinture et à l'impression.

Jusque là, on croyait que les végétaux seuls, avaient la propriété de teindre le coton (curcuma, carthame, rocou, etc.) sans mordant, et les couleurs azoïques qu'on avait appliquées même après mordançage ne tenaient pas au lavage au savon.

Comment se fait la fixation de ces couleurs sur le coton ?

M. Möhlau (1) a tenté d'en donner une explication. Remarquant que le coton blanchi fixe le chlorhydrate de benzidine, qui peut ensuite être diazoté sur la fibre, il a supposé une relation entre cette propriété et la présence du groupe paradiamidodiphényle. Mais cette explication n'est pas plausible; en effet, le coton écru ne fixe pas le chlorhydrate de benzidine, tandis que le congo, au contraire, se fixe aussi bien sur le coton blanchi que sur celui qui ne l'est point. Au reste, le diamidostilbène, qui ne contient pas ce groupe, donne des couleurs parfaitement fixes sur coton.

Dans ces couleurs, c'est la base diazotée qui est importante pour la nature chimique de la couleur. Le changement de cette base apporte, en effet, des variations très faibles dans la

(1) Möhlau, 1886, *Ber.* 2014.

nuance. Cette dernière est sous l'influence des groupes phénols ou amidogènes qui entrent dans le composé tétrazoïque formé.

On peut, au point de vue de la couleur, en former trois types :

1° Type *Congo*. Couleur rouge : produits obtenus avec les naphtylamines et les naphtylamines sulfonées.

2° Type *Azobleu*. Couleur violette et bleue : produits obtenus avec les naphtols sulfonés.

3° Type *Chrysamines*. Couleur jaune : produits obtenus avec l'acide salicylique et les phénols.

Il est facile de trouver avec ces trois types les couleurs intermédiaires. Supposons, par exemple, que la benzidine diazotée soit combinée par une de ses fonctions diazoïques avec la naphtylamine, et par l'autre avec le phénol; on aura un rouge jaune. Si elle était de même combinée avec la naphtylamine et un naphtol sulfoné, on aurait un rouge violet, et ainsi de suite.

Malheureusement, ces couleurs qui sont d'une extrême fixité envers les alcalis, ne le sont pas vis-à-vis des acides, de l'air et de la lumière. Ainsi les congos, qui supportent une solution de soude caustique, sont pour la plupart virés par l'acide carbonique.

Je vais présenter, sous forme de tableau (1), les principales couleurs pour coton qui se trouvent aujourd'hui dans le commerce.

(1) Tableau emprunté au livre de M. Friedlander. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige* 1877-1887, p. 457 et 458.

COULEURS DISAZOÏQUES OU TÉTRAZOÏQUES POUR COTON

DÉSIGNATION COMMERCIALE	BASE TÉTRAZOTÉE	RÉAGISSANT SUR :	BREVET :
Chrysamine G	Benzidine	2 mol. acido salicylique	D.R.P. 31.658
Congo G. R	—	1 mol. acide salicyliquo. 1 mol. acide naphtioniquo	— 40.954
Jaune congo en pâte	—	1 mol. acide sulfanilique 1 mol. phénol	— 40.954
Rouge congo	—	1 mol acide naphtionique	— 28.753
Congo corinthe	—	1 mol. acide naphtioniquo. 1 mol. acide αnaphtolsulfonique	— 39.096
Congo G *brillant*	—	1 mol. acide β naphtylamine disulfon. R 1 mol. — βnaphtylaminemonosulfonique D R. P. 22,547	— 41.095
Deltapurpurine G	—	2 mol. acido naphtylamineδmonosulfon.	— 42.021
Azoorseilline	—	2 mol. acide αnaphtolsulfonique	— 26.012
Bleu de Benzidine	—	2 mol. acide naphtoldisulfonique R	— 26.012
Chrysamine R	Tolidino	2 mol. acide salicylique	— 31.658
Benzopurpurine L. B.	—	2 mol. acide naphtionique	— 35.615
Congo L. R	—	1 mol. acide naphtionique 1 mol. résorcine	— 39.096
Congo corinthe B	—	1 mol. acide naphtioniquo. 1 mol. acide αnaphtolsulfonique	— 39.096
Congo brillant R	—	1 mol. acide βnaphtylaminedisulfoni. R. 1 mol. acide βnaphtylaminomonosulonique D. R. P. 22,547	— 41.095
Benzopurpurine B	—	2 mol acido βnaphtylaminemonosulfoniquo D. R. P. 22,547	— 35.615
Benzopurpurine 5 B	—	2 mol. d'un mélango d'acide βnaphtylamine et βmonosulfoniquo	— 42.021
Benzopurpurine 7 B	—	2 mol. acide βnaphtylamineδmonosulfoniquo	— 42.021
Rosazurine G	—	1 mol. acide βnaphtylamineδmonosulfoniquo 1 mol. acide méthylβnaphtylamineδ monosulfonique	— 43.196
Rosazurine B	—	2 mol. acido βnaphtylamine δmonosulfonique	— 47.761
Bleu azoïque	—	2 mol. acido αnaphtolsulfonique	— 35.341
Rosazurine	Dianisidine	2 mol. méthylβnaphtylaminemonosulfoniquo. D. R. P. 22,547	— 38.802
Héliotrope	—	2 mol. acido méthylβnaphtylaminosulfonique.	— 38.802
Violet azoïque	—	1 mol. acide naphtioniquo 1 mol. acido αnaphtolsulfonique	— 42.247
Benzoazurine B	—	2 mol. acido αnaphtolsulfonique	— 38 802
Jaune brillant	Acide diamidostilbènedisulfonique	2 mol. phénol	— 38.735
Chrysophénine	—	Dérivé éthylique du jauno brillant, demando de Brovet L.	— 4.003
Jaune de Hesse	—	2 mol. acide salicylique	— 38.735
Poupre de Hesse N	—	2 mol. βnaphtylamine	— 38.735
— B	—	2 mol. acide βnaphtylamine sulfoniquo (D. R. P. 22,547)	— 38.735
— P	—	2 mol. acide naphtionique	— —
— D	—	2 mol. acido βnaphtylamineδmonosulfonique	— 40.545
Violet de Hesse	—	1 mol. αnaphtylamine 1 mol. naphtol	— 38.635
Rosazurine BB	Benzidine sulfonée	2 mol. acide βnaphtylamineβmonosulfonique	— 33.088

COULEURS HEXAZOÏQUES

(*trisazoïques*)

Il a été pris, en 1887, par M. le docteur Ludwig Paul, à Fürstenberg, un brevet, P. 103,209 (1), pour la préparation de ces couleurs.

L'objet du brevet porte sur la transformation, en dérivé tétrazoïque, de la combinaison obtenue par l'union du tétrazodiphényle avec le chlorhydrate d'aniline et le chlorhydrate de cumidine.

Ces combinaisons, diazotées et combinées avec les α et β naphtols sulfonés ou libres, et les naphtylamines sulfonées ou non, donnent des couleurs variant du rouge au bleu, teignant le coton au bain alcalin, sans mordant.

COULEURS OCTAZOÏQUES

(*tétrazoïques*)

La Leipziger Anilinfabrik Baeyer und Kegel a pris, en Allemagne, des brevets qui portent les nos 42, 22743, 486, et P, A. P. 3339, pour la préparation des couleurs octazoïques. La benzidine diazotée est combinée avec les bases primaires, puis le dérivé amidoazoïque formé est diazoté et combiné de nouveau avec l'acide naphtionique, et ensuite avec une molécule de résorcine ou d'orcine. On obtient ainsi des nuances rouges, tirant d'autant plus sur le bleu que le poids de carbone est plus fort dans la molécule, teignant le coton au bain alcalin, stables au lavage et au savon.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1887, p. 1336.

COULEURS DES DÉRIVÉS AZOXIQUES

Cette classe n'a qu'un seul représentant ; le jaune soleil ou curcumine S, nommé encore Maïs et découvert en 1883, par M. Walter (1) c'est le sel de soude de l'azoxystilbènedisulfoné (2).

Il est obtenu en traitant une partie de paranitrotoluol par deux ou trois parties d'acide sulfurique fumant, à 22-23 0/0. On chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau. On fait tomber la solution dans 10 p. d'une solution saturée de sel marin et il se sépare le sel de soude du paranitrotoluolsulfoné. On filtre et on presse. On dissout dans le moins possible d'eau bouillante, et on fait bouillir avec une solution de soude (1 p. de soude pour 10 p. de paranitrotoluol). Le liquide se colore d'abord en rouge fuchsine puis en jaune et s'épaissit. Quand la formation de la couleur est ainsi terminée, on neutralise l'excès de soude par un acide et on évapore à sec.

On obtient ainsi une poudre brune, soluble dans l'eau, qui colore la laine et la soie, au bain acide, en jaune rougeâtre, cette couleur peut aussi servir à teindre le coton.

(1) J. Walter, *Bullet. Soc. ind. de Mulhouse*, 1887, p. 199.
(2) Binder et Schultz, *Ber.* 1886, n° 19, p. 3236.

COULEURS DES DÉRIVÉS HYDRAZINIQUES

Les aldéhydes et les acétones donnent, comme nous l'avons vu, avec les hydrazines, des produits de condensation fortement colorés, possédant un pouvoir colorant considérable, et qui de plus sont très stables à la lumière et au foulage.

Malgré ces qualités, on n'emploie dans la technique, qu'une seule couleur de cette classe ; c'est la tartrazine, préparée avec l'acide dioxytartrique et la phénylhydrazinesulfonée. Elle répond à la formule

$$\begin{array}{c} SO^3Na - C^6H^4 - AzH - Az = C - CO^2Na \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ SO^3Na - C^6H^4 - AzH - Az = C - CO^2Na \end{array}$$

Cette couleur a été découverte par M. Zieger, en 1884.

Elle teint la laine en jaune, et est très stable à la lumière et au foulage.

EMPLOIS INDUSTRIELS

DES

COULEURS AZOÏQUES

Les emplois industriels des composés azoïques sont nombreux et, en effet, toutes les fois qu'il est nécessaire de colorer une matière première, on peut faire usage de ces couleurs. Il ne peut en être autrement, puisqu'il y a des couleurs azoïques neutres, des couleurs azoïques acides et enfin, des couleurs azoïques basiques ; en somme, des corps pouvant être introduits dans tous les milieux possibles.

La teinture et l'impression des tissus en consomment des quantités énormes. La coloration des cuirs au moyen des ponceaux est aujourd'hui pratiquée en grand et ce sont particulièrement pour ce dernier usage qu'ils sont utilisés. Les couleurs neutres qui sont fixées par la laine, teignent les cheveux et les plumes, l'ivoire, les os, les cornes, l'ivoire végétal, etc.

La paille, après avoir subi un blanchiment et un dégraissage à l'ammoniaque ou au carbonate de soude, fixe très facilement les couleurs de cette série.

L'industrie du papier emploie une grande quantité de couleurs azoïques ; on fixe ces couleurs soit par immersion du papier dans un bain, soit en y déposant une solution de couleur au moyen d'un pinceau, ou encore, en les faisant entrer dans la masse du papier. On y applique aussi parfois l'impression, comme pour les tissus.

Les savons sont colorés avec les azoïques solides aux alcalis.

On les emploie, en très grande quantité, pour l'impression des tapisseries, des livres et pour la peinture décorative.

On s'en sert alors sous forme de laques. Pour cela, on précipite la couleur soit par de l'alumine, soit par le carbonate de baryte. Les précipités mixtes d'alumine ou de carbonate de baryte et de couleur portent le nom de laques.

Les couleurs azoïques solubles dans l'alcool servent pour faire des vernis.

On emploie encore les composés azoïques pour faire des encres. Dans ce but, on dissout : 3 parties de couleur azoïque et 5 parties de gomme dans 150 parties d'eau. Dans les encres pour tampons, on fait entrer de la glycérine et de l'alcool.

On colore les cires, l'acide stéarique, les paraffines, les cérosines avec des couleurs azoïques solubles dans l'alcool. Avec l'acide stéarique, les graisses et les huiles, on peut employer les couleurs basiques.

La Chimie s'en sert pour titrer les acides et les alcalis. W. O. Miller (1) a proposé, à cet effet, l'orangé de diphénylamine (*orangé* IV) dont la solution jaune devient rouge cramoisi par un léger excès d'acide et n'est modifiée ni par les carbonates acides, ni par l'acide carbonique libre On peut donc titrer directement, à froid, les solutions alcalines contenant du carbonate, et encore les solutions de carbonates. Les sels métalliques neutres sont sans action sur ce réactif. M. Lunge (2) remplace l'*orangé* IV (sel de soude du benzolsulfonéazodiméthylaniline), par le méthylorangé

(1) W. O. Miller, *Ber.*, 1878, t. XI, p. 460.
(2) Lunge, *Ber* , 1878, t. II, p. 1944.
— — 1885, t. XVIII, p. 3290.

(*orangé* III). Ce réactif est plus sensible. D'après M. Wieland (1), l'éthylorangé dépasse encore ce dernier.

M. Thomsen (2) a fait des expériences comparatives entre le tournesol, *l'orangé* III, la phénacétoline, la phtaléine du phénol et l'acide rosolique.

Tout n'est pas dit, dans ce genre de recherches.

On conçoit facilement, en effet que l'on puisse trouver dans les couleurs azoïques, des corps d'une acidité donnée, cette acidité croissant en effet, avec le nombre des groupes sulfonés qu'ils renferment, et étant aussi, en raison inverse des groupes amidés contenus dans la molécule, en même temps que sous la dépendance de la grandeur moléculaire. Il est encore possible qu'on puisse quelque jour caractériser un acide minéral au moyen des couleurs azoïques, et cela, d'une façon très simple. Il suffirait, dans ce but, d'établir une gamme de couleur dont l'acidité soit décroissante. Au moyen du procédé à la touche, on déterminerait la couleur à partir de laquelle se ferait le virage. Il y aurait là un phénomène indiquant que la couleur azoïque qui aurait viré serait un acide moins fort que l'acide contenu dans la liqueur. Il serait facile, au moyen de tables, d'en déterminer la nature. Si l'on avait affaire à un mélange d'acides, en neutralisant partiellement la liqueur, et essayant, après chaque neutralisation partielle, le virage des couleurs, on arriverait peut-être à caractériser chaque acide, dans un mélange complexe.

(1) Wieland, *Ber*, 1883, N° 16, p. 1989.
(2) Thomsen, *Chem.*, *News*, t. VII, p. 123, 135, 184; t. XL, p. 32, 38, t. 52, 119 ; p. 1829.

Emplois des azoïques pour le microscope

Pour les fibres, les tissus et les bactéries, on emploie le brun de Bismarck, l'orangé d'or, la safranine ; moins souvent le Bordeaux R, l'écarlate de crocéine.

Toxicité des azoïques

Ces couleurs ne sont pas toxiques en général ou plutôt jusqu'ici on n'a pas signalé de troubles ni d'empoisonnements survenus à la suite de l'ingestion de ces couleurs.

Explication des signes abréviatifs employés dans la partie technique

Les lettres placées à la droite des couleurs devaient à l'origine, représenter le renforcement de la teinte. Ainsi, par exemple, pour les tropéolines, celles qui ont OOO devraient être plus orangées que celles qui ont OO, mais il n'en est pas ainsi, et, le plus généralement, ces lettres sont un peu mises au hasard. Au reste, telle couleur de telle fabrique est représentée par un nom différent dans une autre fabrique. Le nom d'une couleur n'a de signification que si l'on ajoute le nom de la maison qui produit cette couleur : de là la nécessité d'adjoindre au nom de la couleur celui de la maison productrice. C'est ce que nous avons fait, et les symboles placés entre parenthèses représentent les signes abréviatifs des fabriques.

Nous allons en donner la légende :

(A) : Acktiengesellschaft für Anilinfabrication, in Berlin.

(B) : Badische Anilin-und Sodafabrik, in Ludwigsschafen.

(Bi) : Aektiengesellschaft, für chemische Industrie, in Basel.

(By) : Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer und Co, in Eberfeld.

(C): Anilinfarbenfabrik von Léopold Casella und Co. (Frankfurter Anilinfarbenfabrik F. Gans und Co in Mainkur, bei Frankfurt a. Main.

(D) : Dahl und Co in Barmen.

(D, H) : Durand et Huguenin, à Bâle.

(K): Kalle und Co in Biebrich.

(L) : Leonhardt und Co in Mülheim i. H.

(M) : Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüwing in Höchst a. M.

(Mo): P. Monnet et Cie à la Plaine près Genève.

(O): K. Oehler, in Offenbach.

(P): Poirrier, à Saint-Denis.

(R. V): Roman et Vignon, Lyon.

(Sch): The Schöllkopf, Aniline and chemical Company, in Buffallo (Amerika).

(V): Verein chemischer Fabriken, in Mannheim.

Les dérivés sulfonés des naphtols et des naphtylamines ont également reçu des signes abréviatifs. Voici ces signes, et en regard, le composé auquel ils correspondent :

Acide ou sel :

B : β naphtolsulfoné de la fabrique de Frédéric Bayer.

Br : β naphtylamineβsulfonée (acide du brevet 22,547).

C : α naphtolsulfoné découvert par M. Clève.

F: β naphtolsulfoné. Il a été obtenu par MM. Casella et Cie au moyen de l'αnaphtylamine disulfoné.

L: α naphtylaminesulfonée (acide de Laurent).

L. V : α naphtoldisulfoné (acide de M. Léo Vignon).

N. W : α naphtolsulfoné préparé par MM. Nevile et Winther avec l'acide naphtionique.

R : naphtoldisulfoné, est désigné aussi sous le nom de β naphtoldisulfoné G, décrit dans le D. R. P. sous le n° 3229.

S : β naphtolsulfoné obtenu d'abord par Schäffer.

Sch : α naphtoldisulfoné décrit dans le brevet n° 40,571, et obtenu par MM. Schöllkopf et Cie.

Acide du brevet 20,760 : β naphtylamineαsulfonée.

Acide du brevet 29,084 β naphtylaminéγsulfonée.

Autres signes abréviatifs :

Bullet. *: Bulletin de la Société chimique de Paris.*

Ber. *: Berichte der deutschen chemisch. Gesellschaft.*

D. R. P. *Deutsches Reichs patent.*

Je me suis servi, pour rédiger ce travail, des publications périodiques suivantes :

1° *Bulletin de la Société chimique de Paris* ;
2° *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*;
3° *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*;
4° *Journal für praktische Chemie;*
5° *Journal of the chemical Society;*
6° *Liebig's Annalen der Chemie und pharmacie;*
7° *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft;*
8° *Die chemische Industrie* (Jacobsen) ;
9° *Jahresberichte, über die Forschritte der Chemie.*

J'ai consulté, en outre, les ouvrages suivants :

1° *Dictionnaire de Wurtz;*

2° *Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie;*

3° *Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie;*

4° *Schultz, die Chemie des Steinkohlentheers;*

5° *Friedlaender Forschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige* 1877-1887.

Nota. — Industriellement on désigne sous le nom d'acide tartrique le sulfate acide de potasse et sous le nom d'émétique l'oxalate double d'antimoine et d'ammoniaque.

Tours, imp: Deslis Frères.